

**Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de  
Ciências Matemáticas e da Natureza  
Instituto de Química**



**Guilherme Barros de Oliveira**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE CALCÁRIO UTILIZANDO A TÉCNICA DE  
ABLAÇÃO A LASER HIFENADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA COM  
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

**Rio de Janeiro**

**2017**

**Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de  
Ciências Matemáticas e da Natureza  
Instituto de Química**



**Guilherme Barros de Oliveira**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE CALCÁRIO UTILIZANDO A TÉCNICA DE  
ABLAÇÃO A LASER HIFENADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA COM  
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Trabalho de conclusão do curso de Química  
com Atribuições Tecnológicas do Instituto de  
Química, Centro de Ciências Matemáticas e  
da Natureza, Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, como parte dos requisitos para a  
conclusão da graduação em Química.

Orientadores: Fernanda Veronesi Marinho Pontes (IQ – UFRJ)

Manuel Castro Carneiro (CETEM - MCTI)

**Rio de Janeiro**

**2017**

O48c

Oliveira, Guilherme Barros de

Caracterização química de calcário utilizando a técnica de ablação a laser hifenada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado / Guilherme Barros de Oliveira. – Rio de Janeiro, 2017.

53f.

Orientadores: Fernanda Veronesi Marinho Pontes, Manuel Castro Carneiro

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Química com Atribuições Tecnológicas, Rio de Janeiro, 2017.

1. LA-ICP-MS. 2. ICP-MS. 3. Calcário. 4. Elementos traço. I. Pontes, Fernanda Veronesi Marinho. (Orient.). II. Carneiro, Manuel Castro. (Orient.). III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço imensamente aos meus pais, André e Marta, por todo apoio incondicional, amor, carinho, e condições para que eu pudesse começar e terminar essa caminhada com destino final de realizar um sonho, não só meu, mas deles também. Obrigado pai! Obrigado mãe!

Agradeço em especial aos meus avós, Hélio e Leda por todo amor que os avós são capazes de transmitir. Os dois foram essenciais na caminhada. Obrigado vó! Obrigado vô!

À minha namorada, Raísa, fundamental na minha reestruturação e direcionamento na faculdade. Obrigado pelo amor, carinho e por ter paciência comigo, sei como é difícil. Obrigado por me ensinar a ter disciplina e rotina de estudo, e obrigado também por servir de exemplo e orgulho para mim por você ser a pessoa mais determinada que eu conheço.

À minha orientadora, Fernanda, pela dedicação, atenção e preocupação. Fico muito feliz de ter você no meu trajeto pela pessoa maravilhosa que fui descobrindo aos poucos. Agradeço pelo incentivo enorme, e nós dois sabemos que foi necessário. Obrigado por ser simplesmente você.

Ao meu orientador, Manuel Carneiro. Obrigado pela sua orientação, dedicação, confiança e profissionalismo.

Ao Centro de Tecnologia Mineral por todo apoio instrumental para a realização deste trabalho de conclusão de curso.

Aos colegas da coordenação de análise de minerais (COAM) que me ajudaram em tudo que precisei.

Aos amigos, que apesar da distância sempre se fazem presentes em minha vida dando apoio e força.

À banca examinadora, por aceitar o convite, por suas críticas e contribuições.

Obrigado a todos!

## RESUMO

### PROJETO DE CURSO

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE CALCÁRIO UTILIZANDO A TÉCNICA DE ABLAÇÃO A LASER HIFENADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

ALUNO: Guilherme Barros de Oliveira

ORIENTADORES: Fernanda Veronesi Marinho Pontes, DQA – Instituto de Química – UFRJ

Manuel de Castro Carneiro, CETEM – MCTI

O calcário, rocha sedimentar carbonatada, geralmente apresenta como componentes majoritários (4000 a 20 ppm) na sua composição os elementos: Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr, Zr. Sua composição variada é evidenciada através da definição do mineral já que uma rocha sedimentar deve ser composta por sedimentos. Entretanto, podem existir diversos outros elementos, além dos supracitados, presentes em quantidades traço. A técnica de ablação a laser hifenada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) é utilizada em diversos campos de pesquisa, tais como: arqueologia, ambiental, metalurgia, forense, entre outros. Uma das aplicações mais importantes nas últimas décadas tem sido a determinação multielementar em amostras de interesse geológico. A técnica de LA-ICP-MS apresenta potencial para substituir, ou complementar os métodos envolvendo técnicas analíticas tradicionais, como a espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Neste trabalho foi proposto um método para a determinação de 49 elementos ( $^7\text{Li}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) em amostras de calcário, utilizando a técnica LA-ICP-MS. Foram estudadas duas composições diferentes para a preparação de pastilhas (alvos), uma composição contendo calcário e aglomerante WAX e outra contendo calcário, aglomerante WAX e nanopartículas de carvão. Os resultados obtidos pelo método proposto, com o material de referência certificado (MRC) 73375, foram comparados com aqueles obtidos a partir de um método clássico de digestão assistido por micro-ondas e quantificação utilizando a técnica ICP-MS. Os melhores resultados foram obtidos com a adição de nanopartículas de carvão à pastilha. Foi observado um aumento de 10% (46 elementos) no número de elementos com recuperações satisfatórias (80-120%). Essa melhora se deve a obtenção de um maior grau de homogeneização da cor da pastilha, já que a coloração da pastilha interfere diretamente na interação do laser com o alvo.

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1.INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>10</b> |
| <b>2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>   | <b>12</b> |
| <b>2.1. O calcário</b>  | <b>12</b> |
| <b>2.2. O preparo e dissolução de amostras</b>  | <b>12</b> |
| <b>2.3. Os métodos de quantificação</b>   | <b>15</b> |
| 2.3.1. Digestão por via úmida   | <b>15</b> |
| 2.3.2. Ablação a laser hifenada a espectrometria de massa com plasma<br>indutivamente acoplado (LA-ICP-MS)                            | <b>15</b> |
| <b>2.4. LA-ICP-MS, a técnica</b>  | <b>17</b> |
| <b>3.OBJETIVO GERAL.....</b>  | <b>18</b> |
| <b>3.1. Objetivos específicos</b>   | <b>18</b> |
| <b>4.MATERIAL E MÉTODOS.....</b>  | <b>19</b> |
| <b>4.1. Instrumental</b>  | <b>19</b> |
| <b>4.2. Reagentes, soluções e amostras</b>  | <b>23</b> |
| <b>4.3. Procedimento</b>  | <b>25</b> |
| 4.3.1. O pré-tratamento da amostra de calcário  | <b>25</b> |
| 4.3.2. O método de decomposição assistido por micro-ondas com<br>posterior quantificação de elementos por ICP-MS (método tradicional) | <b>25</b> |
| 4.3.3. A preparação dos alvos para determinação dos elementos<br>utilizando a técnica de LA-ICP-MS (método proposto)                  | <b>26</b> |
| 4.3.4. A análise por LA-ICP-MS  | <b>27</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>  | <b>28</b> |
| 5.1. A determinação da concentração de elementos no MRC 73375 pelo método de decomposição assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS                    | 28        |
| 5.2. A análise dos resultados obtidos e comparação dos procedimentos aplicados para o método de decomposição assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS | 31        |
| 5.3. O estudo dos materiais de referência (MRC) de calcário utilizando a técnica de LA-ICP-MS   | 34        |
| 5.4. O estudo da composição da pastilha para determinação da concentração de elementos em MRC 73375 de calcário pelo método de LA-ICP-MS                          | 36        |
| 5.5. A análise dos resultados obtidos e comparação dos procedimentos de preparação das pastilhas para a determinação dos elementos traço por LA-ICP-MS            | 39        |
| 5.6. A comparação dos resultados obtidos com MRC 73375 para os melhores procedimentos em cada método estudado   | 41        |
| 5.7. A determinação da concentração de elementos em amostra de calcário pelo método de LA-ICP-MS  | 43        |
| <b>6.CONCLUSÃO.....</b>   | <b>46</b> |
| <b>7.PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>  | <b>47</b> |
| <b>8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>48</b> |
| <b>9.APÊNDICES.....</b>   | <b>51</b> |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**AAS** – Espectrometria de absorção atômica

**FRX** – Espectrometria por fluorescência de raios-X

**ICP-MS** – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

**ICP-OES** – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

**LA-ICP-MS** – Ablação a laser hifenada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

**MRC** – Material de referência certificado

**NIST** – *National Institute of Standards and Technology*

**YAG**– “*Yttrium aluminium garnet*”



## LISTA DE TABELAS E FIGURAS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabela 1.</b> Condições otimizadas de operação do ICP-MS.....  | <b>21</b> |
| <b>Tabela 2.</b> Condições otimizadas de operação do LA-ICP-MS.....   | <b>22</b> |
| <b>Tabela 3.</b> Programa de decomposição do digestor por micro-ondas.....  | <b>26</b> |
| <b>Tabela 4.</b> Programa de complexação do digestor por micro-ondas.....   | <b>26</b> |
| <b>Tabela 5.</b> Resultados da quantificação por ICP-MS.....  | <b>28</b> |
| <b>Tabela 6.</b> Resultados da quantificação por ICP-MS.....  | <b>32</b> |
| <b>Tabela 7.</b> Estudo da recuperação dos Materiais de Referência Certificados.....                              | <b>34</b> |
| <b>Tabela 8.</b> Resultados da quantificação por LA-ICP-MS.....   | <b>36</b> |
| <b>Tabela 9.</b> Resultados da quantificação por LA-ICP-MS.....   | <b>39</b> |
| <b>Tabela 10.</b> Resultados da quantificação da amostra de calcário por LA-ICP-MS.....                           | <b>43</b> |
| <b>Figura 1.</b> Frasco para decomposição assistida por micro-ondas sob pressão.....                              | <b>14</b> |
| <b>Figura 2.</b> Forno de micro-ondas com capacidade para doze frascos simultaneamente, sob pressão moderada..... | <b>14</b> |
| <b>Figura 3.</b> Prensa automática Spex, modelo X-PRESS.....  | <b>19</b> |
| <b>Figura 4.</b> Digestor por micro-ondas Multiwave 3000.....   | <b>20</b> |
| <b>Figura 5.</b> ICP-MS da Agilent modelo 7700.....   | <b>20</b> |
| <b>Figura 6.</b> Sistema LA-ICP-MS modelo 7700.....   | <b>22</b> |
| <b>Figura 7.</b> Imagem do software Glitter.....  | <b>27</b> |
| <b>Figura 8.</b> Comparação dos resultados de recuperação na digestão assistida por micro-ondas.....              | <b>33</b> |
| <b>Figura 9.</b> Estudo da recuperação dos Materiais de Referência Certificado.....                               | <b>35</b> |
| <b>Figura 10.</b> Comparação dos procedimentos de preparação de pastilhas para determinação por LA-ICP-MS.....    | <b>40</b> |
| <b>Figura 11.</b> Comparação P2 He x WAX + C.....   | <b>42</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A técnica de ablação a laser hifenada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) é utilizada em diversos campos de pesquisa, tais como: arqueologia, ambiental, metalurgia, forense, entre outros (RUSSO *et. al.*, 2002). Uma das aplicações mais importantes nas últimas décadas tem sido a determinação multielementar em amostras de interesse geológico (LICHTE *et. al.*, 1995, RUSSO *et. al.*, 2002). A técnica de LA-ICP-MS apresenta potencial para substituir, ou complementar os métodos envolvendo técnicas analíticas tradicionais, como a espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) (YU *et. al.*, 2003) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (ILANDER *et. al.*, 2007).

Na técnica de FRX, os alvos são geralmente preparados a partir de fusão alcalina da amostra com tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), por prensagem da amostra pura ou prensagem da amostra com aglutinante (ou aditivo) adequado. No caso do alvo fundido, uma posterior solubilização permite a quantificação dos analitos em baixas concentrações pelas técnicas de ICP-MS e ou ICP-OES. Entretanto, em ambos os casos a determinação dos elementos é um tanto quanto problemática, dispendiosa e demorada, sujeita ainda a diversas fontes de erros (GÜNTHER *et. al.*, 2001). A aplicação da ablação a laser em alvos sólidos pode substituir, com vantagens, os procedimentos tradicionais de preparo e dissolução de amostras, permitindo uma medida direta sem a completa destruição do analito. Dada a capacidade da técnica, independente das propriedades físicas ou químicas da amostra, a técnica de ablação a laser é a mais utilizada para introdução de amostras sólidas no ICP-MS (BECKER *et. al.*, 2000).

A técnica de LA-ICP-MS baseia-se, resumidamente, em uma quantidade de amostra, inserida na célula de ablação, que é bombardeada com energia através da focalização do laser. Parte da amostra é vaporizada como consequência da energia absorvida pela superfície, resultando em um aerossol que é transportado por um gás de arraste para o ICP, onde é ionizado pelo plasma indutivamente acoplado e posteriormente analisada pelo espectrômetro de massa (PETRELLI *et. al.*, 2007).

Neste trabalho foi proposto um método para a determinação de 49 elementos ( $^7\text{Li}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,

$^{82}\text{Se}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) em amostras de calcário provenientes da camada do pré-sal, utilizando a técnica LA-ICP-MS. Os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com aqueles obtidos a partir de um método clássico de preparo, dissolução e determinação dos analitos utilizando a técnica ICP-MS antecedida pelo método de digestão com micro-ondas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada abaixo contém informações sobre diversos estudos de preparação, dissolução e quantificação multielementar de elementos traço em matrizes geológicas, abordando as principais técnicas utilizadas para a determinação dos analitos.

### 2.1. O calcário

O calcário, rocha sedimentar carbonatada, geralmente apresenta como componentes majoritários (4000 a 20 ppm) na sua composição os elementos: Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr, Zr. Tal composição é função direta da origem do calcário, uma vez que a sua formação pode conter características únicas da região, como por exemplo, organismos inferiores (cianobactérias). Sua composição variada é evidenciada através da definição do mineral já que uma rocha sedimentar deve ser composta por sedimentos. Entretanto, podem existir diversos outros elementos, além dos supracitados, presentes em quantidades traço (AKPAN *et. al.*, 2011).

A determinação dos componentes majoritários é relativamente simples, graças ao desenvolvimento tecnológico dos equipamentos de medição, e de já ter sido amplamente estudada, permitindo a existência de uma grande quantidade de informação na literatura.

Como em qualquer matriz complexa, os problemas surgem quando olhamos para a quantificação de elementos traço existentes no calcário. A determinação da quantidade precisa de um elemento específico ou de vários, multielementar, tropeça em barreiras impostas pelos métodos e até da própria tecnologia disponível.

### 2.2. O preparo e dissolução de amostras

Para a obtenção de uma amostra com granulometria específica para cada método de análise, é necessário aplicar processos de trituração e moagem. Entretanto, essas operações podem ocasionar alterações notórias na composição da matriz. Tais alterações podem ser provocadas, por exemplo, pelo calor gerado na operação, resultando em uma perda de analitos voláteis. Também não são incomuns as alterações do número de oxidação de determinados elementos, uma vez que a área superficial é aumentada durante o processo, facilitando reações de oxidação ou redução.

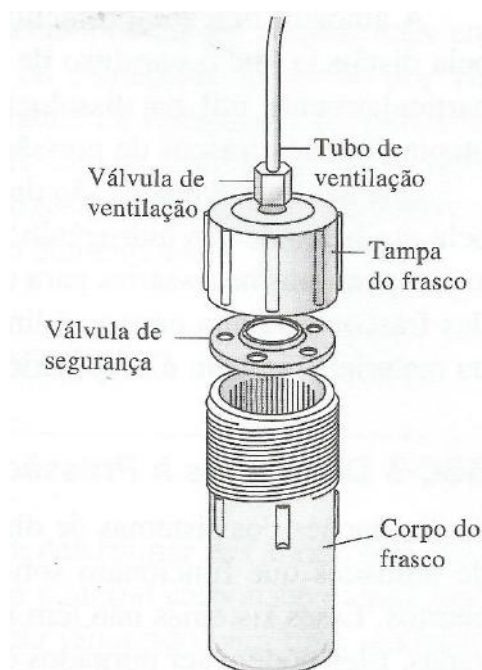
Ressalta-se também os erros ocasionados pela perda de amostra, proveniente de um erro de avaliação de dureza da mesma. Em outras palavras, um material mole é triturado mais rápido do que um material duro. Caso o tempo de trituração seja o mesmo para ambos, o material mole seria transformado em poeira (grãos muito pequenos), ocasionando a sua perda.

Um terceiro ponto importante, em especial para este trabalho, é o fato da possível, e recorrente, contaminação da amostra devido ao desgaste mecânico e abrasão de partes da superfície de trituração dos equipamentos utilizados nas operações de moagem e trituração. (SKOOG *et. al.*, 2006)

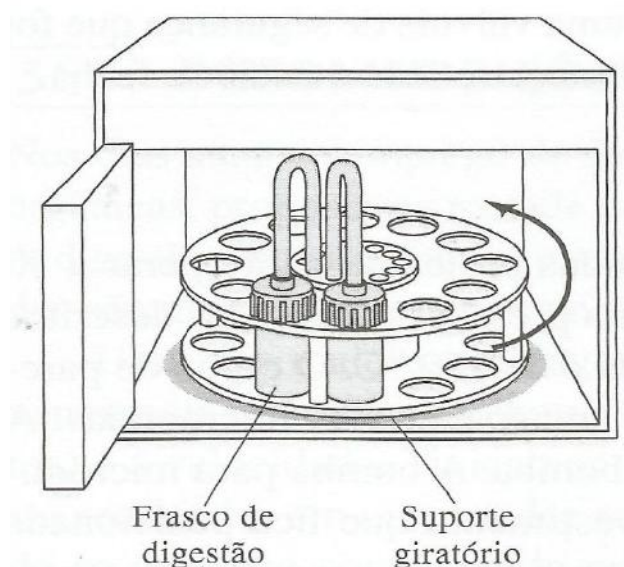
Além disso, a maioria das medidas analíticas é realizada em soluções, dessa forma é necessária a dissolução da amostra. Nesse processo de dissolução podem ocorrer alguns erros que afetarão o resultado final da análise. Os erros mais recorrentes são a perda pela volatilização de analitos, ocasionado pela reação entre solvente e analito, gerando um composto volátil, dissolução parcial da amostra, introdução de contaminante através da reação do solvente com as paredes do frasco e contaminação da amostra, sob a forma de interferentes ou modificadores do analito, devido ao uso do solvente.

No campo da geoquímica inorgânica as técnicas espectroscópicas são amplamente utilizadas para a determinação quantitativa da composição da amostra devido a sua relativa simplicidade e bom desempenho. Porém, as amostras necessitam ser digeridas antes da aplicação destas técnicas. Os métodos tradicionais, como os que utilizam placa de aquecimento, são complexos e demorados (SUZUKI *et. al.*, 1991).

A decomposição por micro-ondas na presença de um ácido, por exemplo, ácido fluorídrico, HF, quando comparado ao processo de aquecimento na placa apresenta uma grande vantagem, a velocidade do processo. A Figura 1 mostra o frasco utilizado no processo de decomposição assistido por micro-ondas. Mediante a utilização desse frasco é possível submeter o sistema a uma variação de pressão, o que explica a velocidade aumentada deste método quando comparado a um tradicional supracitado. Devido ao emprego de ácido fluorídrico é importante ressaltar a utilização de frascos de Teflon.



**Figura 1.** Frasco para decomposição assistida por micro-ondas sob pressão. Fonte: SKOOG *et al.*, 2006.



**Figura 2.** Forno de micro-ondas com capacidade para doze frascos simultaneamente, sob pressão moderada. Fonte: SKOOG *et al.*, 2006.

A Figura 2 apresenta um forno de micro-ondas capaz de utilizar doze frascos simultaneamente sob pressão moderada, os frascos são mantidos em um suporte que gira constantemente durante o processo. Nos últimos 35 anos têm surgido diversos estudos relacionados ao emprego da decomposição assistida por micro-ondas com os reagentes ácidos tradicionalmente utilizados, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido sulfúrico

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido clorídrico (HCl), ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>), ácido fluorídrico (HF), e misturas oxidantes, por exemplo água régia (3:1 de HCl:HNO<sub>3</sub>), devido ao ganho de tempo proporcionado pela maior velocidade do método (SKOOG *et. al.*, 2006).

## **2.3. Os métodos de quantificação**

### **2.3.1 Digestão por via úmida**

Como mencionado anteriormente é necessária uma abordagem dos métodos para a quantificação de elementos traço, visando à análise acurada do calcário. Um método comum para a determinação dos elementos traços é a digestão por via úmida com posterior quantificação utilizando, em geral, uma técnica espectroscópica.

A digestão por via úmida pode envolver fusão alcalina, digestão ácida em chapa de aquecimento, assistida por micro-ondas (VÄISÄNEN *et. al.*, 2006) ou ainda com sistemas fechados utilizando bombas de alta pressão (GÜNGÖR *et. al.*, 2007). Entretanto, tais métodos apresentam desvantagens, como por exemplo, a necessidade de reagentes com alto grau de pureza; risco de perda de elementos voláteis; aumento da chance de contaminação ou inserção de interferentes devido ao aumento da complexidade da matriz; métodos laboriosos necessitando de um grande tempo para execução. O processo de digestão por via úmida ainda requer uma técnica de quantificação, dentre elas: espectrometria de absorção atômica (AAS) (SUZUKI *et. al.*, 1991), espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (ILANDER *et. al.*, 2007) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (HU *et. al.*, 2010).

### **2.3.2. Ablação a laser hifenada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS)**

As técnicas citadas anteriormente necessitam que os analitos estejam dissolvidos na solução, o que pode acarretar em uma série de desvantagens provenientes da abertura por via úmida até a técnica de quantificação. Tendo em vista às desvantagens dessas técnicas, sistemas de introdução de amostras sólidas estão cada vez mais sendo estudados, como por exemplo, a ablação a laser (RUSSO *et. al.*, 2002).

A técnica de ablação a laser hifenada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) é uma técnica multielementar utilizada para

determinação direta de elementos traços e análises isotópicas em amostras sólidas (PICKHARDT *et. al.*, 2000). Tal técnica tem potencial para quantificar mais de sessenta elementos simultaneamente (LICHTE *et. al.*, 1995) devido a sua alta resolução espacial, baixos limites de detecção além da diminuição no número de problemas recorrentes devido à introdução de amostras líquidas. Entretanto, na prática existem algumas limitações quanto à disponibilidade de padrões de calibração com a mesma composição matricial da amostra de interesse ou ainda com relação a interferências espectrais (LEITE *et. al.*, 2011), o que prejudica a quantificação. Então, torna-se evidente um estudo de alternativas para possibilitar a construção de curvas de calibração e, posteriormente, correta quantificação dos analitos.

Neste âmbito, diversos estudos vêm sendo realizados. Arroyo e colaboradores (2008), desenvolveram um método para a determinação de dezesseis elementos (Be, Si, Ca, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb) em solos e sedimentos utilizando a técnica de LA-ICP-MS. As amostras foram homogeneizadas em moinho e posteriormente prensadas sob a forma de pastilhas. Os seguintes materiais foram utilizados como referência ou calibração interna: a) PACS-2 (sedimento marinho); b) SRM NIST 2710 (solo).

Em amostras geológicas, como xisto e basalto, a análise multielementar tem sido realizada utilizando como alvo pastilhas prensadas com vidro borato (LEITE *et. al.*, 2011). Para a otimização dos procedimentos de calibração estão sendo utilizados diferentes materiais de referência certificados, como por exemplo, o padrão de vidro NIST 612. A avaliação é realizada verificando a boa concordância entre os valores obtidos e os valores disponíveis na literatura para o padrão (KUROSAWA *et. al.*, 2002). Outro estudo encontrado foi realizado, utilizando como matriz rochas naturais ricas em SiO<sub>2</sub> e materiais de referência: AGV-2 (andesito), GSP-2 (pedreira contendo prata) e JG-1<sup>a</sup> (rochas intrusivas), com fusão em condições controladas e fundente de óxido de magnésio (MgO) para a investigação de vinte e oito elementos (Rb, Sr, Cs, Ba, Ti, Zr, Hg, Nb, Ta, Sc, V, Cr, Ni, Pb, Th, U e elementos de terras raras). Os resultados foram, no geral, precisos e exatos, entretanto problemas relacionados à fusão foram relatados, como por exemplo, perda de voláteis e fusão incompleta (NEHRING *et. al.*, 2008).

## **2.4. LA-ICP-MS, a técnica**



Para se obter uma resposta máxima do analito é necessário que as condições de operação sejam otimizadas, sendo a razão sinal/ruído o parâmetro mais importante. Alguns parâmetros importantes a serem ajustados são o modo de ablação, a focalização do feixe do laser, a potência do laser e a frequência de disparos (DURRANT *et. al.*, 1999).

Um dos requisitos básicos para a aplicação da técnica de LA-ICP-MS é a estabilidade do alvo durante o processo de ablação (KLEMM *et. al.*, 2001). A amostra em pó pode ser prensada com ou sem adição de aditivos para a formação de um alvo estável para a ablação (PERKINS *et. al.*, 1991).

Outro parâmetro de extrema relevância é a focalização do laser, a qual é encontrada ligeiramente abaixo da superfície do alvo, minimizando efeitos de reflexão do feixe provenientes do tipo superfície da amostra. Em um cenário ideal a massa removida da amostra é diretamente proporcional à energia do laser, logo uma maior energia resultaria, a princípio, em uma maior resposta. Entretanto, uma maior remoção de material (ablado) pode provocar efeitos nocivos ao sinal, como: efeito de memória, entupimento do cone de amostragem do ICP-MS e até possíveis perturbações no plasma. A frequência de disparos em alguns hertz produz um sinal quase estacionário, construindo um melhor cenário para determinações quantitativas (DURRANT *et. al.*, 1999).

É importante ressaltar que a homogeneidade do alvo também é um fator relevante para a técnica (BORISOV *et. al.*, 2001). Com essa homogeneidade em mente, propõe-se a utilização de nanopartículas de carvão no processo de prensagem da amostra, para garantir a homogeneidade reflexiva (HEUZEN *et. al.*, 1991). Na literatura não foi encontrado a utilização de nanopartículas de carvão para a preparação de alvos estáveis de amostras de calcário.

### 3. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método para caracterização química de calcário utilizando a técnica de ablação a laser hifenada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS).

### **3.1. Objetivos específicos**

- Determinar a concentração de elementos traço em material de referência utilizando um método tradicional de decomposição assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS;
- Estudar a composição do alvo (pastilha), visando a utilização de aglomerante (WAX) e de nanopartículas de carbono para o desenvolvimento do método proposto;
- Comparar o método proposto através da comparação dos resultados com aqueles obtidos no método tradicional;
- Determinar a concentração de elementos traços existentes em MRC de calcário e em amostra de calcário utilizando o método proposto;

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Instrumental

A prensagem dos alvos, pastilhas, foi realizada em prensa automática Spex, modelo X-PRESS (Figura 3), a 10 toneladas durante 30 s e adição de aglomerante (WAX) (~0,20g).



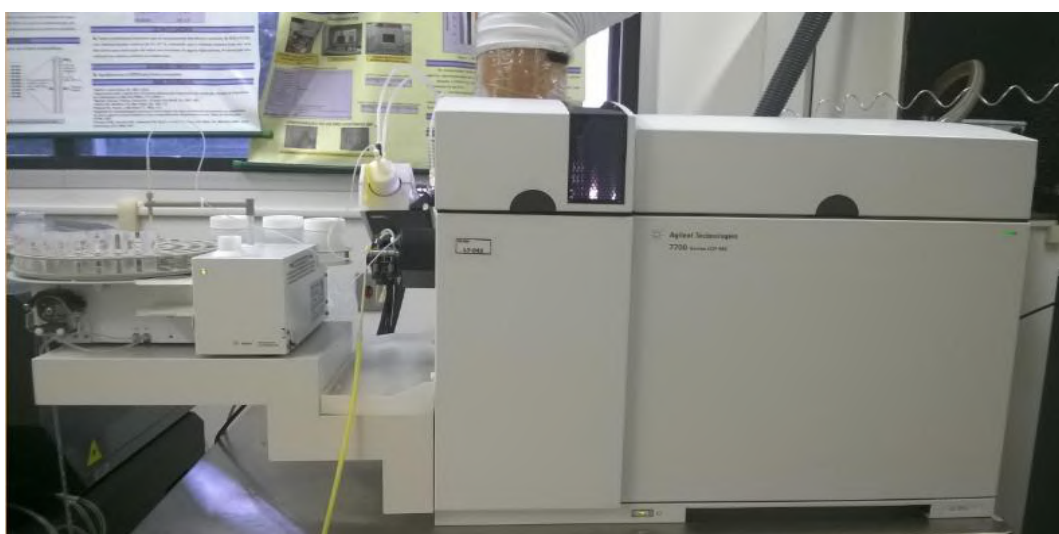
**Figura 3.** Prensa automática Spex, modelo X-PRESS.

A digestão da amostra de calcário foi realizada utilizando um digestor por micro-ondas Multiwave 3000 da Anton Paar (Graz, Áustria) (Figura 4).



**Figura 4.** Digestor por micro-ondas Multiwave 3000.

Para a quantificação dos elementos provenientes da digestão por micro-ondas foi utilizado um ICP-MS modelo 7700 da Agilent (Figura 5). As condições otimizadas utilizadas estão descritas na Tabela 1. Todos os elementos foram determinados utilizando a célula de colisão com gás hélio (He) e/ou modo *no gas* (sem gás de colisão).



**Figura 5.** ICP-MS da Agilent modelo 7700

**Tabela 1. Condições otimizadas de operação do ICP-MS**

|  |                         |
|--|-------------------------|
| Potência (W)                                   | <b>1550</b>             |
| Vazão do gás carreador (L min <sup>-1</sup> )  | <b>1,00</b>             |
| Vazão do gás de colisão (L min <sup>-1</sup> ) | <b>4,3</b>              |
| Tipo de nebulizador                            | <b><i>Micromist</i></b> |
| Câmara <b><i>Spray</i></b>                     | <b><i>Scott</i></b>     |
| Velocidade da bomba de nebulização (rps)       | <b>0,1</b>              |
| Tempo de integração (s)                        | <b>0,1</b>              |
| Tempo de leitura (s)                           | <b>0,3</b>              |

Para a determinação dos analitos nos alvos, pastilhas, foi utilizado um Laser para ablação da amostra modelo NWR 213 da New wave acoplado a um ICP-MS modelo 7700 da Agilent (LA-ICP-MS, Figura 6). Como resposta obtivemos intensidades em contagens por segundo, as quais foram tratadas pelo *software* Glitter versão 4.0. Um alvo do MRC 73375 foi utilizado como padrão de calibração. O elemento cálcio, majoritário, foi utilizado como padrão interno para a calibração do *software* Glitter. As condições de operação do LA-ICP-MS foram definidas utilizando o material de referência certificado NIST 612 e encontram-se descritas na Tabela 2.

Os isótopos dos elementos <sup>7</sup>Li, <sup>9</sup>Be, <sup>11</sup>B, <sup>43</sup>Ca, <sup>45</sup>Sc, <sup>47</sup>Ti, <sup>51</sup>V, <sup>53</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>69</sup>Ga, <sup>72</sup>Ge, <sup>75</sup>As, <sup>82</sup>Se, <sup>85</sup>Rb, <sup>88</sup>Sr, <sup>89</sup>Y, <sup>93</sup>Nb, <sup>95</sup>Mo, <sup>107</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd, <sup>115</sup>In, <sup>118</sup>Sn, <sup>133</sup>Cs, <sup>137</sup>Ba, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>175</sup>Lu, <sup>178</sup>Hf, <sup>181</sup>Ta, <sup>182</sup>W, <sup>202</sup>Hg, <sup>205</sup>Tl, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb, <sup>209</sup>Bi, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U, foram determinados utilizando as duas técnicas: ICP-MS e LA-ICP-MS.



**Figura 6.** Sistema LA-ICP-MS modelo 7700

**Tabela 2. Condições otimizadas de operação do LA-ICP-MS**

| <b><i>Condições do Laser</i></b>                   | <b>Valores</b>   |
|--|------------------|
| Energia (J.cm <sup>-2</sup> )                      | <b>4,0 ~ 1,2</b> |
| Diâmetro do feixe (µm)                             | <b>50</b>        |
| Frequência de pulsos (Hz)                          | <b>10</b>        |
| Velocidade de varredura (µms <sup>-1</sup> )       | <b>9</b>         |
| Tempo de lavagem (s)                               | <b>20</b>        |
| Tempo de estabilização do Background (s)           | <b>20</b>        |
| <b><i>Condições do ICP-MS</i></b>                  |                  |
| Potência (W)                                       | <b>1550</b>      |
| Vazão do gás (Ar) carreador (L min <sup>-1</sup> ) | <b>0,64</b>      |
| Vazão do gás (He) opcional (L min <sup>-1</sup> )  | <b>0,60</b>      |
| Tempo de permanência (ms)                          | <b>30</b>        |

## 4.2. Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (PA) e água purificada (resistividade de 18,2 MΩ cm), obtida por sistema de osmose reversa, acoplado a um ultrapurificador, ambos da MILLIPORE.

Para a digestão das amostras com o micro-ondas foram utilizados os ácidos nítrico, fluorídrico e bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), todos da VETEC.

Para a preparação dos alvos foram utilizados aglomerante cera C (WAX) micropulverizada – Hoechst, nanopartículas de carbono e solvente n-hexano PA da VETEC. A utilização de aglomerante fez-se necessária uma vez que os calcários puros se comportam de maneira instável no que diz respeito à compactação dos alvos.

Para a etapa de digestão por micro-ondas e determinação dos analitos no ICP-MS foram preparadas as seguintes soluções:

Solução de ácido bórico 5,2% (massa/volume): foi dissolvida uma massa de 5,167 g de ácido bórico em água. O volume da solução foi completado com água purificada até 100,00 mL.

Para o preparo de um padrão multielementar foram utilizadas soluções elementares padrões espectroquímicas da SpecSol. Para a curva multielementar: foram aliquoteados a partir de solução estoque de 1000, 100 e 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  volumes de 10, 50, 100, 500, 1000, 2500 e 5000  $\mu\text{L}$  para o preparo de padrões de 0,5; 1,0; 10; 50; 100; 250 e 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Foram analisados seis materiais de referência certificados (MRCs) de calcário NCSDS 73375, 73345, 73343, 73342, 73340, 73338, sendo o primeiro natural e os cinco seguintes sintéticos e uma amostra de calcário.

As concentrações certificadas dos elementos traço no MRC NCSDS 73375 em  $\mu\text{g g}^{-1}$  são: Ag = (0,025); Al = (3600); As =  $0,66 \pm 0,11$ ; B = (12); Ba =  $9 \pm 2$ ; Be =  $0,14 \pm 0,03$ ; Bi =  $0,032 \pm 0,007$ ; Br = (0,3); Ca = (365208,3); Cd =  $0,016 \pm 0,006$ ; Ce =  $4,6 \pm 0,4$ ; Cl = (24); Co =  $0,8 \pm 0,3$ ; Cr =  $3,4 \pm 0,4$ ; Cs = (0,10); Cu =  $2,2 \pm 0,3$ ; Dy =  $0,28 \pm 0,07$ ; Er = (0,17); Eu =  $0,082 \pm 0,019$ ; F =  $249 \pm 18$ ; Fe = (1890); Ga =  $0,87 \pm 0,17$ ; Gd =  $0,36 \pm 0,08$ ; Ge =  $0,14 \pm 0,03$ ; Hf =  $0,22 \pm 0,05$ ; Hg =  $0,005 \pm 0,002$ ; Ho = (0,045); I = (0,1); In = (0,02); K = (622,6); La =  $2,3 \pm 0,2$ ; Li =  $4,8 \pm 1,0$ ; Lu =  $0,023 \pm 0,007$ ; Mg = (4281,8); Mn =  $28 \pm 4$ ; Mo =  $0,18 \pm 0,06$ ; N = 68; Na = (111,3); Nb =  $0,8 \pm 0,2$ ; Nd =

$1,96 \pm 0,14$ ; Ni = (4); P =  $57 \pm 7$ ; Pb =  $5 \pm 2$ ; Pr =  $0,60 \pm 0,14$ ; Rb =  $4,0 \pm 0,6$ ; S =  $36 \pm 8$ ; Sb =  $0,072 \pm 0,013$ ; Sc = (0,7); Se =  $0,021 \pm 0,004$ ; Sm =  $0,40 \pm 0,05$ ; Sn = (0,5); Sr =  $107 \pm 9$ ; Ta = (0,05); Tb =  $0,054 \pm 0,010$ ; Th =  $0,86 \pm 0,07$ ; Ti =  $230 \pm 30$ ; Tl = (0,03); Tm = (0,024); U =  $0,24 \pm 0,04$ ; V =  $5,4 \pm 1,6$ ; W =  $0,13 \pm 0,03$ ; Y =  $1,9 \pm 0,4$ ; Yb =  $0,15 \pm 0,05$ ; Zn =  $7 \pm 2$ ; Zr =  $11 \pm 3$ . Os elementos com valor entre parênteses são de referência.

As concentrações dos outros MRC encontram-se no apêndice.



### 4.3. Procedimento

#### 4.3.1. O pré-tratamento da amostra de calcário

A amostra foi britada e moída para que todas as partículas permeassem em peneira de 0,063 mm.

#### 4.3.2. O método de decomposição assistido por micro-ondas com posterior quantificação de elementos por ICP-MS (método tradicional)

Neste método, dois procedimentos diferentes foram utilizados, após a etapa de decomposição, para eliminação do HF residual. O primeiro procedimento ( $P_1$ ) foi baseado na complexação dos íons fluoreto ( $F^-$ ) utilizando uma solução de ácido bórico e o segundo procedimento ( $P_2$ ) foi baseado na técnica de eliminação do HF por evaporação em placa de aquecimento.

Os procedimentos  $P_1$  e  $P_2$  foram realizados em triplicata ( $n=3$ ) para o MRC 73375.

Para ambos os procedimentos, cerca de 0,1 g do MRC foram transferidos para seus respectivos tubos de Teflon, e foram adicionados 4 mL de ácido nítrico e 4 mL de ácido fluorídrico. Os tubos de decomposição do digestor foram fechados e colocados no bloco digestor do micro-ondas. Foi utilizado o programa descrito na Tabela 3 para a digestão.

Para o procedimento  $P_1$ , após o programa de digestão apresentado na Tabela 3, foram adicionados 6 mL de  $H_3BO_3$  5,2% (m/v) para cada 1 mL de ácido fluorídrico (HF) utilizado, portanto foram adicionados 24 mL de ácido bórico diluído. Os tubos de Teflon foram recolocados no bloco digestor para mais um programa, agora de complexação, descrito na Tabela 4. Ao final, o digerido foi transferido para tubos de centrífuga de 50 mL, o tubo e a tampa de teflon foram lavadas com água, e completou-se o volume do tubo com água ultrapura.

**Tabela 3. Programa de decomposição do digestor por micro-ondas**

| Potência (W) | Rampa (min) | Tempo de permanência (min) | Ventilação (min) |
|--------------|-------------|----------------------------|------------------|
| <b>800</b>   | <b>15</b>   | <b>60</b>                  | <b>1</b>         |
| <b>0</b>     | <b>-</b>    | <b>20</b>                  | <b>2</b>         |

**Tabela 4. Programa de complexação do digestor por micro-ondas**

| Potência (W) | Rampa (min) | Tempo de permanência (min) | Ventilação (min) |
|--------------|-------------|----------------------------|------------------|
| <b>800</b>   | <b>10</b>   | <b>20</b>                  | <b>1</b>         |
| <b>0</b>     | <b>-</b>    | <b>20</b>                  | <b>2</b>         |

Já no procedimento P<sub>2</sub>, após a etapa de digestão, a água residual foi eliminada através do processo de secura durante 60 min em estufa a 110 °C. Em seguida, as amostras foram deixadas em chapa de aquecimento até quase seca para eliminação do HF residual. Finalmente, foram adicionados 2,5 mL de HNO<sub>3</sub>, a solução foi transferida para tubos de centrífuga de 50 mL e o volume foi completado com água.

Os analitos, provenientes dos dois procedimentos, foram quantificados diretamente utilizando a técnica de ICP-MS.

#### **4.3.3. A preparação dos alvos para a determinação dos elementos utilizando a técnica de LA-ICP-MS (método proposto)**

Foram preparados um total de treze alvos de amostras e MRCs. Duas composições diferentes foram estudadas, uma contendo MRC com aglomerante cera C (WAX) e a outra contendo amostra e/ou MRC com aglomerante cera C (WAX) e nanopartículas de carvão.

Os alvos que continham MRC ( $\sim 0,98$  g) e o aglomerante cera C (WAX) ( $\sim 0,20$  g) foram prensados com 10 toneladas por 30 segundos em uma prensa automática Spex. (Figura 3, pg 19).

Os alvos que continham MRC ou amostra ( $\sim 0,98$  g), o aglomerante cera C (WAX) ( $\sim 0,20$  g) e nanopartículas de carvão sofreram um processo de preparo diferente. O material a ser analisado (MRC ou amostra) foi misturado com WAX ( $\sim 0,20$  g) e nanopartículas de carvão ( $\sim 0,03$  g) e homogeneizado em um vortex com 5 mL de n-hexano. A mistura foi vertida para um graal de ágata para evaporar o n-hexano e posteriormente homogeneizada manualmente. Então foi prensada em uma prensa automática Spex (Figura 3, pg 19) com 10 toneladas por 30 segundos.

#### 4.3.4. A análise por LA-ICP-MS

Os alvos preparados foram analisados utilizando a técnica de LA-ICP-MS, as condições de operação do equipamento foram descritas na Tabela 2. Para o processo de ablação foram realizadas varreduras de  $400\text{ }\mu\text{m}$  por  $400\text{ }\mu\text{m}$ , de modo que o tempo total de ablação por amostra fosse de aproximadamente  $160\text{ s} + 20\text{ s}$  (relativos ao tempo de “lavagem”). Os experimentos foram realizados em quintuplicatas, eliminando o menor e maior, através do software de tratamento de dados Glitter, figura 7, resultado para um tratamento estatístico com  $n = 3$ .

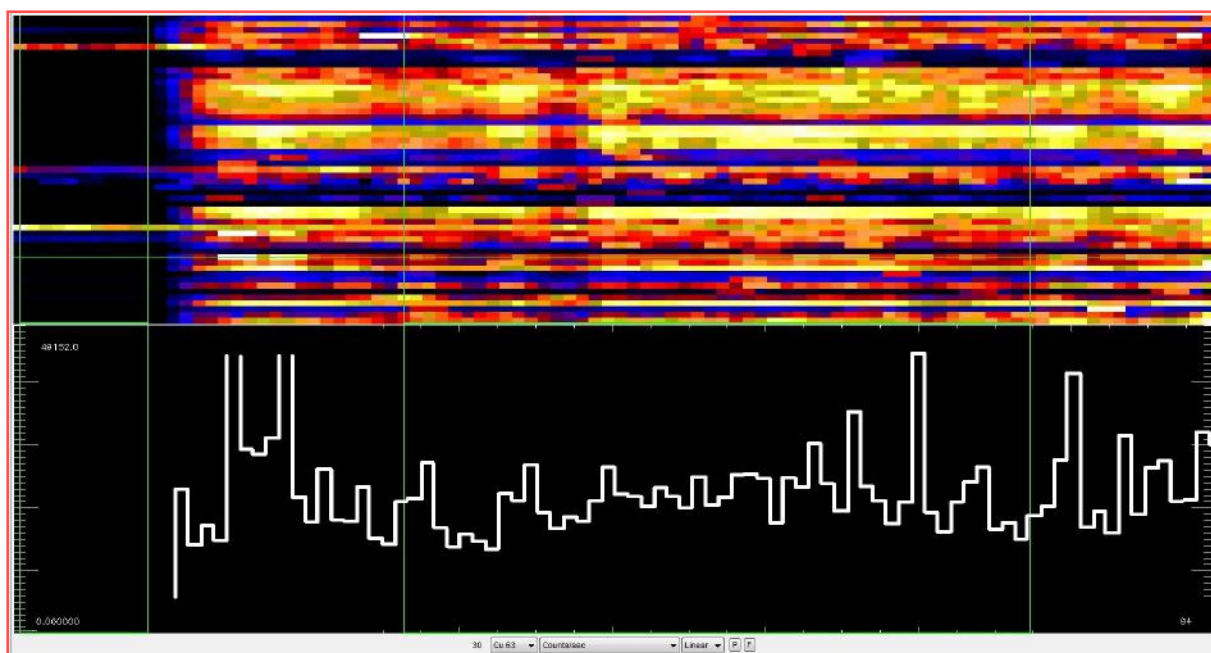


Figura 7. Imagem do software Glitter

## 5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. A determinação da concentração de elementos no MRC 73375 pelo método de decomposição assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS

Para este estudo foi selecionado o MRC NCSDS 73375 por ser natural e apresentar uma maior quantidade de elementos presentes na sua composição. As recuperações apresentadas na Tabela 5 foram calculadas utilizando os valores certificados do padrão de referência. Nesta etapa as concentrações dos isótopos dos elementos  $^7\text{Li}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  foram determinadas por ICP-MS após a digestão (4.3.2.).

**Tabela 5. Resultados da quantificação por ICP-MS**

|                  | Procedimento 1                           |                    | Procedimento 2                           |                    |  |                    |
|------------------|--|--------------------|--|--------------------|--|--------------------|
|                  | He                                       |                    | No-gas                                   |                    | He                                       |                    |
|                  | Concentração<br>( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | Recuperação<br>(%) | Concentração<br>( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | Recuperação<br>(%) | Concentração<br>( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | Recuperação<br>(%) |
| $^7\text{Li}$    | $2,67 \pm 0,07$                          | 56                 | $6,39 \pm 0,06$                          | 133                | $6,94 \pm 0,05$                          | 145                |
| $^9\text{Be}$    | $0,25 \pm 0,06$                          | 181                | $0,02 \pm 0,36$                          | 11                 | $0,012 \pm 0,27$                         | 89                 |
| $^{11}\text{B}$  | $46494 \pm 10242$                        | 387454             | $12,38 \pm 0,00$                         | 103                | $9,97 \pm 0,06$                          | 83                 |
| $^{43}\text{Ca}$ | $470069 \pm 39807$                       | 129                | $22861 \pm 37754$                        | 6                  | $23844 \pm 38541$                        | 7                  |
| $^{45}\text{Sc}$ | $0,32 \pm 0,01$                          | 46                 | $0,11 \pm 0,02$                          | 16                 | $0,28 \pm 0,06$                          | 39                 |

|                   |              |      |              |     |              |     |
|-------------------|--------------|------|--------------|-----|--------------|-----|
| <sup>47</sup> Ti  | 1882 ± 98,93 | 818  | 0,00 ± 0,00  | -   | 0,00 ± 0,00  | -   |
| <sup>51</sup> V   | 5,9 ± 0,05   | 109  | 5,02 ± 0,05  | 93  | 0,79 ± 6,05  | 15  |
| <sup>53</sup> Cr  | 7,97 ± 7,97  | 235  | 3,19 ± 3,48  | 94  | 3,99 ± 3,36  | 117 |
| <sup>55</sup> Mn  | 30,32 ± 2,43 | 108  | 27,11 ± 2,41 | 97  | 29,97 ± 2,42 | 107 |
| <sup>59</sup> Co  | 1,08 ± 1,14  | 135  | 1,10 ± 1,14  | 138 | 0,33 ± 3,13  | 41  |
| <sup>60</sup> Ni  | 0,80 ± 0,08  | 20   | 10,39 ± 7,98 | 260 | 0,95 ± 3,25  | 24  |
| <sup>63</sup> Cu  | 0,21 ± 0,02  | 10   | 0,19 ± 0,03  | 9   | 0,17 ± 0,03  | 8   |
| <sup>66</sup> Zn  | 1,55 ± 0,16  | 22   | 0,82 ± 0,16  | 12  | 5,01 ± 0,12  | 72  |
| <sup>69</sup> Ga  | 0,28 ± 0,02  | 32   | 0,17 ± 0,02  | 20  | 0,20 ± 0,02  | 23  |
| <sup>72</sup> Ge  | 2,57 ± 0,17  | 1837 | 0,07 ± 0,92  | 47  | 0,48 ± 3,98  | 346 |
| <sup>75</sup> As  | 26,48 ± 6,99 | 4012 | 0,00 ± 0,00  | -   | 0,00 ± 0,00  | -   |
| <sup>82</sup> Se  | 0,13 ± 0,02  | 615  | 0,00 ± 0,00  | -   | 0,00 ± 0,00  | -   |
| <sup>85</sup> Rb  | 2,14 ± 0,04  | 53   | 0,57 ± 0,51  | 14  | 0,60 ± 0,51  | 15  |
| <sup>88</sup> Sr  | 118,8 ± 6,79 | 111  | 86,48 ± 5,97 | 81  | 90,86 ± 5,63 | 85  |
| <sup>89</sup> Y   | 0,30 ± 0,02  | 16   | 0,11 ± 0,05  | 6   | 0,12 ± 0,07  | 6   |
| <sup>93</sup> Nb  | 0,03 ± 0,03  | 3    | 3,05 ± 15,20 | 381 | 2,52 ± 15,15 | 315 |
| <sup>95</sup> Mo  | 0,00 ± 0,04  | 0    | -0,02 ± 0,04 | -10 | -0,02 ± 0,05 | -10 |
| <sup>107</sup> Ag | 0,01 ± 0,00  | 40   | 0,00 ± 0,00  | -   | 0,00 ± 0,00  | -   |
| <sup>111</sup> Cd | 0,00 ± 0,00  | 26   | 0,00 ± 0,000 | -   | 0,00 ± 0,00  | -   |
| <sup>115</sup> In | 0,00 ± 0,00  | 2    | 0,00 ± 0,00  | 2   | 0,00 ± 0,00  | 3   |
| <sup>118</sup> Sn | 0,06 ± 0,01  | 5    | 0,03 ± 0,01  | 6   | 0,01 ± 0,01  | 2   |
| <sup>133</sup> Cs | 0,01 ± 0,00  | 9    | 0,01 ± 0,00  | 11  | 1,23 ± 0,00  | 12  |
| <sup>137</sup> Ba | 1,28 ± 0,10  | 14   | 1,21 ± 0,10  | 13  | 0,20 ± 0,10  | 14  |
| <sup>139</sup> La | 0,36 ± 0,02  | 15   | 0,20 ± 0,02  | 9   | 1,34 ± 0,02  | 9   |

|                   |               |       |              |       |             |      |
|-------------------|---------------|-------|--------------|-------|-------------|------|
| <sup>140</sup> Ce | 3,78 ± 0,05   | 82    | 1,36 ± 0,05  | 29    | 0,05 ± 0,05 | 29   |
| <sup>141</sup> Pr | 478,7 ± 19,03 | 79779 | 0,05 ± 0,07  | 8     | 0,19 ± 0,07 | 8    |
| <sup>146</sup> Nd | 0,31 ± 0,01   | 16    | 0,19 ± 0,02  | 10    | 0,03 ± 0,02 | 10   |
| <sup>147</sup> Sm | 0,06 ± 0,00   | 16    | 0,03 ± 0,00  | 9     | 0,03 ± 0,00 | 9    |
| <sup>157</sup> Gd | 0,05 ± 0,00   | 15    | 0,03 ± 0,00  | 9     | 0,00 ± 0,00 | 10   |
| <sup>159</sup> Tb | 0,01 ± 0,00   | 19    | 0,00 ± 0,00  | 8     | 0,02 ± 0,00 | 9    |
| <sup>163</sup> Dy | 0,05 ± 0,00   | 18    | 0,02 ± 0,00  | 9     | 0,00 ± 0,00 | 9    |
| <sup>165</sup> Ho | 0,01 ± 0,00   | 22    | 0,00 ± 0,00  | 10    | 0,01 ± 0,00 | 9    |
| <sup>166</sup> Er | 0,03 ± 0,00   | 17    | 0,01 ± 0,00  | 6     | 0,00 ± 0,00 | 6    |
| <sup>169</sup> Tm | 0,00 ± 0,00   | 17    | 0,00 ± 0,00  | -     | 0,00 ± 0,00 | -    |
| <sup>175</sup> Lu | 0,00 ± 0,00   | 19    | 0,00 ± 0,00  | 7     | 0,00 ± 0,00 | 7    |
| <sup>178</sup> Hf | 0,02 ± 0,00   | 10    | 0,00 ± 0,00  | -     | 0,00 ± 0,00 | -    |
| <sup>181</sup> Ta | 0,00 ± 0,02   | 0     | 3,37 ± 3,46  | 6744  | 2,86 ± 3,45 | 5730 |
| <sup>182</sup> W  | 0,00 ± 0,15   | 0     | 4,41 ± 4,36  | 3394  | 2,55 ± 2,87 | 1958 |
| <sup>202</sup> Hg | 0,00 ± 0,03   | 0     | -0,05 ± 8,31 | -1060 | 0,00 ± 0,74 | -71  |
| <sup>205</sup> Tl | 0,00 ± 0,00   | 5     | 0,00 ± 0,00  | 7     | 0,00 ± 0,00 | 7    |
| <sup>206</sup> Pb | 0,20 ± 0,04   | 4     | 0,13 ± 0,04  | 3     | 0,12 ± 0,04 | 2    |
| <sup>207</sup> Pb | 0,20 ± 0,04   | 4     | 0,12 ± 0,04  | 2     | 0,11 ± 0,04 | 2    |
| <sup>208</sup> Pb | 0,20 ± 0,04   | 4     | 1,12 ± 0,04  | 2     | 0,11 ± 0,01 | 2    |
| <sup>209</sup> Bi | 0,00 ± 0,00   | 8     | 0,00 ± 0,00  | 1     | 0,00 ± 0,00 | 1    |
| <sup>232</sup> Th | 0,13 ± 0,00   | 15    | 0,05 ± 0,00  | 5     | 0,04 ± 0,00 | 5    |
| <sup>238</sup> U  | 0,04 ± 0,00   | 15    | 0,03 ± 0,00  | 13    | 0,03 ± 0,00 | 13   |

- : Não apresentou valores

Os resultados do procedimento 1 foram negativamente influenciados pelo excesso de  $^{11}\text{B}$  existente na amostra, devido a complexação para eliminação do HF residual. Dessa forma, após uma análise inicial dos resultados obtidos no procedimento 1 e com objetivo de otimizar o tempo gasto na leitura do ICP-MS, alguns elementos não foram quantificados no procedimento 2, visto que a sua determinação foi impossível através do procedimento 1, são eles:  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ .

No procedimento 2 mais elementos apresentaram concentrações semelhantes às concentrações do MRC que foi utilizado para comparação. Entretanto observou-se uma grande dificuldade na determinação para elementos com massa superior à do  $^{59}\text{Co}$ .

Apesar da melhora observada no procedimento 2, o método tradicional apresenta dificuldades em determinar satisfatoriamente a concentração de elementos traço devido à alta complexidade da matriz. A presença de elementos majoritários como  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  gera problemas de entupimento do cone no ICP-MS, comprometendo os resultados obtidos.

## **5.2. A análise dos resultados obtidos e comparação dos procedimentos aplicados para o método de decomposição assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS**

Os resultados obtidos nos procedimentos 1 e 2 para a determinação da concentração dos elementos em amostra de calcário (MRC 73375) pelo método de decomposição assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS foram comparados e apresentados na Tabela 6.

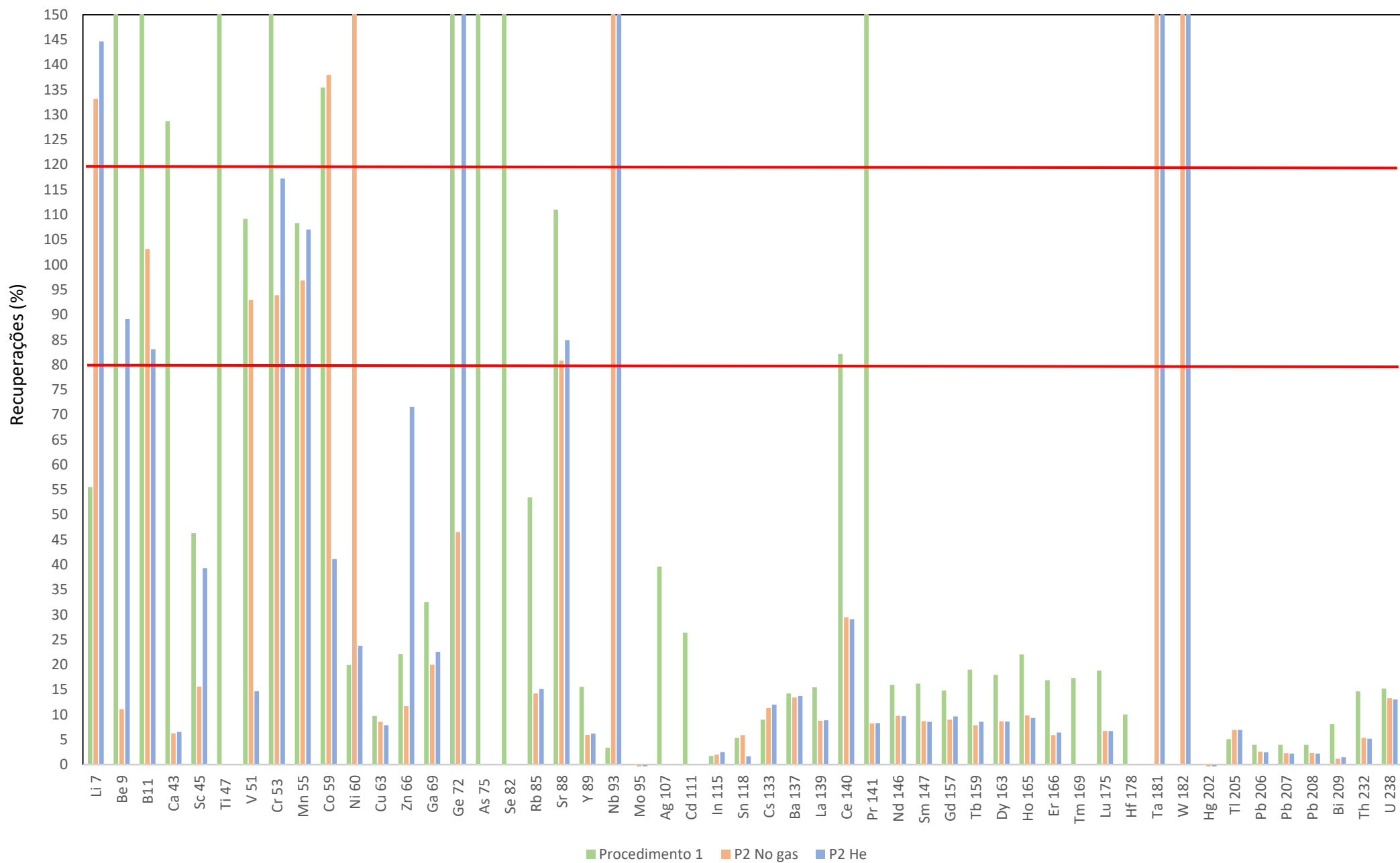
**Tabela 6. Resultados da quantificação por ICP-MS**

| <b>Método</b>               | Resultados dentro da faixa de recuperação (80 - 120 %) | Porcentagem de elementos (%) |
|-----------------------------|--|------------------------------|
| <b>P<sub>1</sub></b>        | 4  | 8                            |
| <b>P<sub>2</sub> No-gas</b> | 4  | 9                            |
| <b>P<sub>2</sub> He</b>     | 5  | 11                           |

De forma geral, a variação do procedimento, utilização de borato como agente complexante ou eliminação em placa de aquecimento não teve influência significativa no estudo. Da mesma forma a câmara de colisão com gás He não apresentou melhoras nas quantificações.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 8, na qual é possível observar os resultados dentro da faixa considerada satisfatória (linha vermelha).





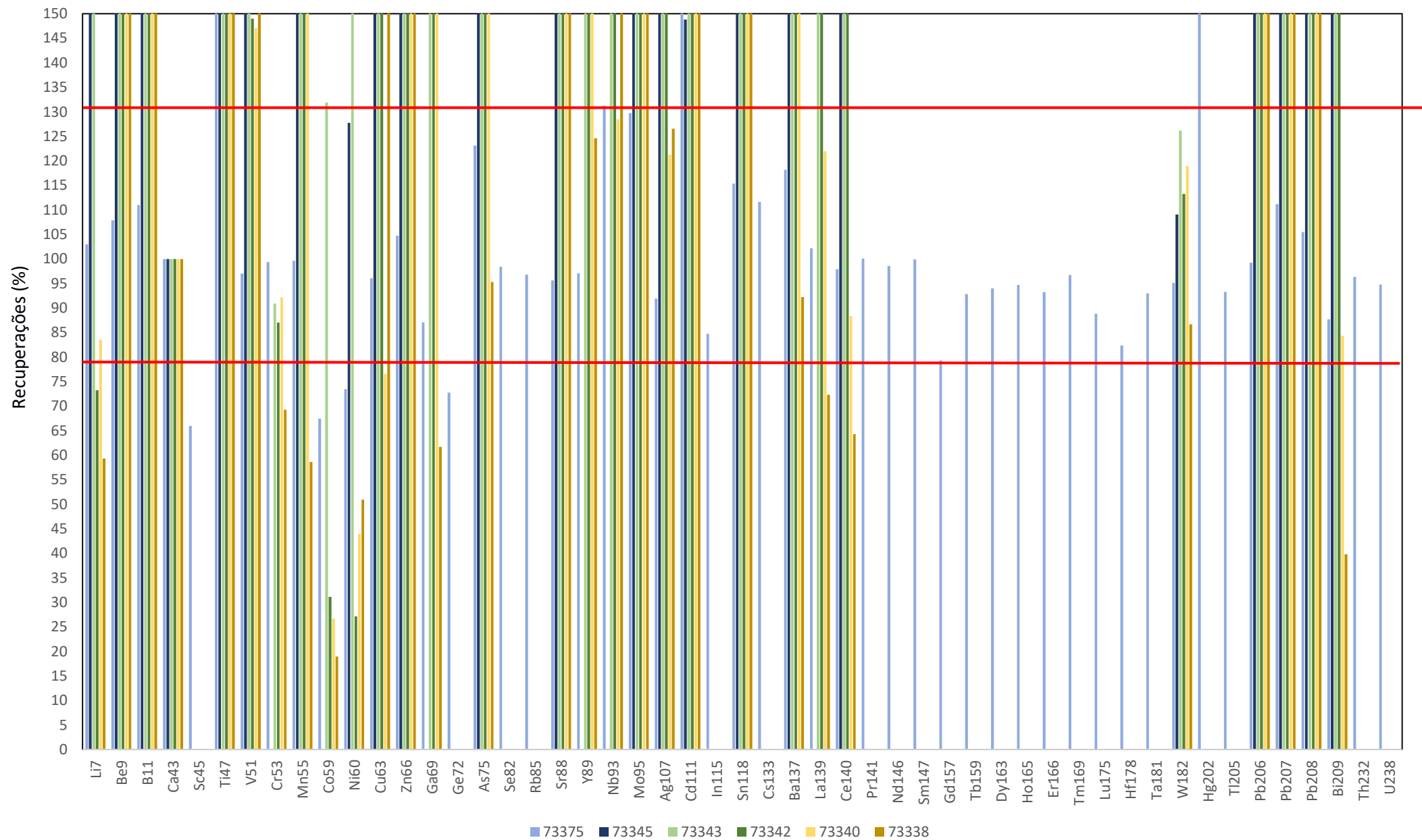
**Figura 8. Comparação dos resultados de recuperação na digestão assistida por micro-ondas**

### 5.3. O estudo dos materiais certificados de referência (MRC) de calcário utilizando a técnica de LA-ICP-MS

Foram estudados seis materiais certificados de referência, NCSDS 73375, 73345, 73343, 73342, 73340, 73338. Neste estudo utilizou-se na composição da pastilha o aglomerante cera C (WAX) e o padrão. A Figura 9 apresenta as recuperações obtidas para os elementos estudados em cada MRC. Recuperações de 80 a 120% foram consideradas satisfatórias para os resultados encontrados. Observa-se que o material NCSDS 73375 (padrão natural) apresentou um maior número de elementos com recuperações satisfatórias. Além disso, fica evidente que este padrão é o único a possuir os elementos  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  em sua composição. Dessa forma fica justificado a escolha do uso do mesmo como padrão de referência para todo o trabalho. As concentrações dos elementos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos MRCs sintéticos encontra-se no apêndice. Na Tabela 7, observa-se a quantidade de resultados dentro da faixa determinada e o aproveitamento (%) de um total de 49 elementos analisados.

**Tabela 7. Estudo da recuperação dos Materiais de Referência Certificados**

| <b>MRC NCSDS</b> | <b>Resultados dentro da faixa satisfatória (80 - 120 %)</b> | <b>Aproveitamento (%)</b> |
|------------------|---|---------------------------|
| <b>73375</b>     | 42  | 79                        |
| <b>73345</b>     | 3   | 6                         |
| <b>73343</b>     | 2   | 4                         |
| <b>73342</b>     | 4   | 8                         |
| <b>73340</b>     | 10  | 19                        |
| <b>73338</b>     | 5   | 9                         |



**Figura 9. Estudo da recuperação dos Materiais de Referência Certificados**

#### 5.4. Estudo da composição da pastilha para a determinação da concentração de elementos em MRC 73375 de calcário pelo método de LA-ICP-MS

Nesta etapa as concentrações dos elementos  $^7\text{Li}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  foram determinadas por LA-ICP-MS (4.3.3.). A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos com duas composições diferentes de pastilha, (i) MRC 73375 e aglomerante WAX e (ii) MRC 73375, aglomerante WAX e nanopartícula de carvão. As recuperações apresentadas na Tabela 8 foram calculadas utilizando como padrão de referência o MRC NCSDS 73375, o mesmo é natural e quando comparado com os sintéticos apresentou melhores resultados (5.2), além de uma maior quantidade de elementos presentes na sua composição.

**Tabela 8. Resultados da quantificação por LA-ICP-MS**

|                  | WAX                                      |                    | WAX + Carvão                             |                    |
|------------------|--|--------------------|--|--------------------|
|                  | Concentração<br>( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | Recuperação<br>(%) | Concentração<br>( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | Recuperação<br>(%) |
| $^7\text{Li}$    | $4,94 \pm 0,21$                          | 103                | $4,82 \pm 0,23$                          | 100                |
| $^9\text{Be}$    | $0,15 \pm 0,02$                          | 108                | $0,14 \pm 0,02$                          | 102                |
| $^{11}\text{B}$  | $13,32 \pm 2,58$                         | 111                | $12,41 \pm 4,13$                         | 103                |
| $^{43}\text{Ca}$ | $365209 \pm 0,00$                        | 100                | $365209 \pm 0,00$                        | 100                |
| $^{45}\text{Sc}$ | $0,46 \pm 0,33$                          | 66                 | $0,72 \pm 0,17$                          | 103                |
| $^{47}\text{Ti}$ | $1611 \pm 3319,36$                       | 700                | $284,42 \pm 191,12$                      | 124                |
| $^{51}\text{V}$  | $5,24 \pm 0,39$                          | 97                 | $5,42 \pm 0,23$                          | 100                |

|                   |                |     |                |      |
|-------------------|----------------|-----|----------------|------|
| <sup>53</sup> Cr  | 3,38 ± 0,18    | 99  | 3,41 ± 0,45    | 100  |
| <sup>55</sup> Mn  | 27,90 ± 18,15  | 100 | 28,09 ± 1,59   | 100  |
| <sup>59</sup> Co  | 0,54 ± 0,40    | 67  | 0,81 ± 0,16    | 101  |
| <sup>60</sup> Ni  | 2,94 ± 1,47    | 73  | 4,06 ± 0,70    | 101  |
| <sup>63</sup> Cu  | 2,11 ± 0,14    | 96  | 2,29 ± 0,69    | 104  |
| <sup>66</sup> Zn  | 7,33 ± 0,52    | 105 | 7,03 ± 0,81    | 100  |
| <sup>69</sup> Ga  | 0,76 ± 0,16    | 87  | 0,87 ± 0,06    | 100  |
| <sup>72</sup> Ge  | 0,10 ± 0,04    | 73  | 0,14 ± 0,03    | 99   |
| <sup>75</sup> As  | 0,81 ± 0,19    | 123 | 0,65 ± 0,11    | 98   |
| <sup>82</sup> Se  | 0,02 ± 0,03    | 98  | 0,24 ± 0,02    | 1140 |
| <sup>85</sup> Rb  | 3,87 ± 0,39    | 97  | 4,06 ± 0,64    | 101  |
| <sup>88</sup> Sr  | 102,34 ± 51,74 | 96  | 109,21 ± 14,61 | 102  |
| <sup>89</sup> Y   | 1,84 ± 0,08    | 97  | 1,92 ± 0,16    | 101  |
| <sup>93</sup> Nb  | 1,05 ± 0,46    | 131 | 0,84 ± 0,20    | 104  |
| <sup>95</sup> Mo  | 0,23 ± 0,10    | 130 | 0,19 ± 0,03    | 104  |
| <sup>107</sup> Ag | 0,02 ± 0,00    | 92  | 0,04 ± 0,05    | 170  |
| <sup>111</sup> Cd | 0,04 ± 0,01    | 220 | 0,02 ± 0,01    | 131  |
| <sup>115</sup> In | 0,02 ± 0,00    | 85  | 0,02 ± 0,00    | 101  |
| <sup>118</sup> Sn | 0,58 ± 0,18    | 115 | 0,51 ± 0,07    | 101  |
| <sup>133</sup> Cs | 0,11 ± 0,02    | 112 | 0,10 ± 0,02    | 102  |
| <sup>137</sup> Ba | 10,64 ± 2,71   | 118 | 9,15 ± 1,04    | 102  |
| <sup>139</sup> La | 2,35 ± 0,08    | 102 | 2,31 ± 0,15    | 100  |
| <sup>140</sup> Ce | 4,50 ± 0,46    | 98  | 7,59 ± 8,43    | 165  |
| <sup>141</sup> Pr | 0,60 ± 0,02    | 100 | 0,60 ± 0,04    | 101  |

|                   |             |      |               |     |
|-------------------|-------------|------|---------------|-----|
| <sup>146</sup> Nd | 1,93 ± 0,07 | 99   | 1,97 ± 0,16   | 100 |
| <sup>147</sup> Sm | 0,40 ± 0,01 | 100  | 0,40 ± 0,02   | 100 |
| <sup>157</sup> Gd | 0,29 ± 0,12 | 79   | 0,37 ± 0,04   | 101 |
| <sup>159</sup> Tb | 0,05 ± 0,01 | 93   | 0,05 ± 0,01   | 101 |
| <sup>163</sup> Dy | 0,26 ± 0,02 | 94   | 0,29 ± 0,05   | 102 |
| <sup>165</sup> Ho | 0,04 ± 0,00 | 95   | 0,05 ± 0,01   | 105 |
| <sup>166</sup> Er | 0,16 ± 0,04 | 93   | 0,19 ± 0,07   | 110 |
| <sup>169</sup> Tm | 0,02 ± 0,00 | 97   | 0,03 ± 0,01   | 120 |
| <sup>175</sup> Lu | 0,02 ± 0,00 | 89   | 0,03 ± 0,01   | 114 |
| <sup>178</sup> Hf | 0,18 ± 0,08 | 82   | 0,47 ± 0,41   | 211 |
| <sup>181</sup> Ta | 0,05 ± 0,02 | 93   | 0,05 ± 0,01   | 106 |
| <sup>182</sup> W  | 0,12 ± 0,04 | 95   | 0,14 ± 0,03   | 104 |
| <sup>202</sup> Hg | 0,14 ± 0,13 | 2707 | 0,005 ± 0,000 | 99  |
| <sup>205</sup> Tl | 0,03 ± 0,00 | 93   | 0,03 ± 0,00   | 100 |
| <sup>206</sup> Pb | 4,96 ± 0,86 | 99   | 5,06 ± 0,53   | 101 |
| <sup>207</sup> Pb | 5,56 ± 1,09 | 111  | 5,08 ± 0,65   | 102 |
| <sup>208</sup> Pb | 5,28 ± 0,98 | 106  | 5,10 ± 0,67   | 102 |
| <sup>209</sup> Bi | 0,03 ± 0,01 | 88   | 0,03 ± 0,00   | 96  |
| <sup>232</sup> Th | 0,83 ± 0,31 | 96   | 0,86 ± 0,07   | 100 |
| <sup>238</sup> U  | 0,23 ± 0,06 | 95   | 0,25 ± 0,07   | 106 |

- : Não apresentou valores

A partir dos resultados apresentados na tabela 8 observou-se uma melhora significativa nos resultados obtidos para os alvos que continham nanopartículas de carvão (WAX + C), devido a homogeneização da cor do alvo ou devido a diminuição da rugosidade da superfície do alvo.

### 5.5. A análise dos resultados obtidos e comparação dos procedimentos de preparação das pastilhas para a determinação dos elementos traço por LA-ICP-MS

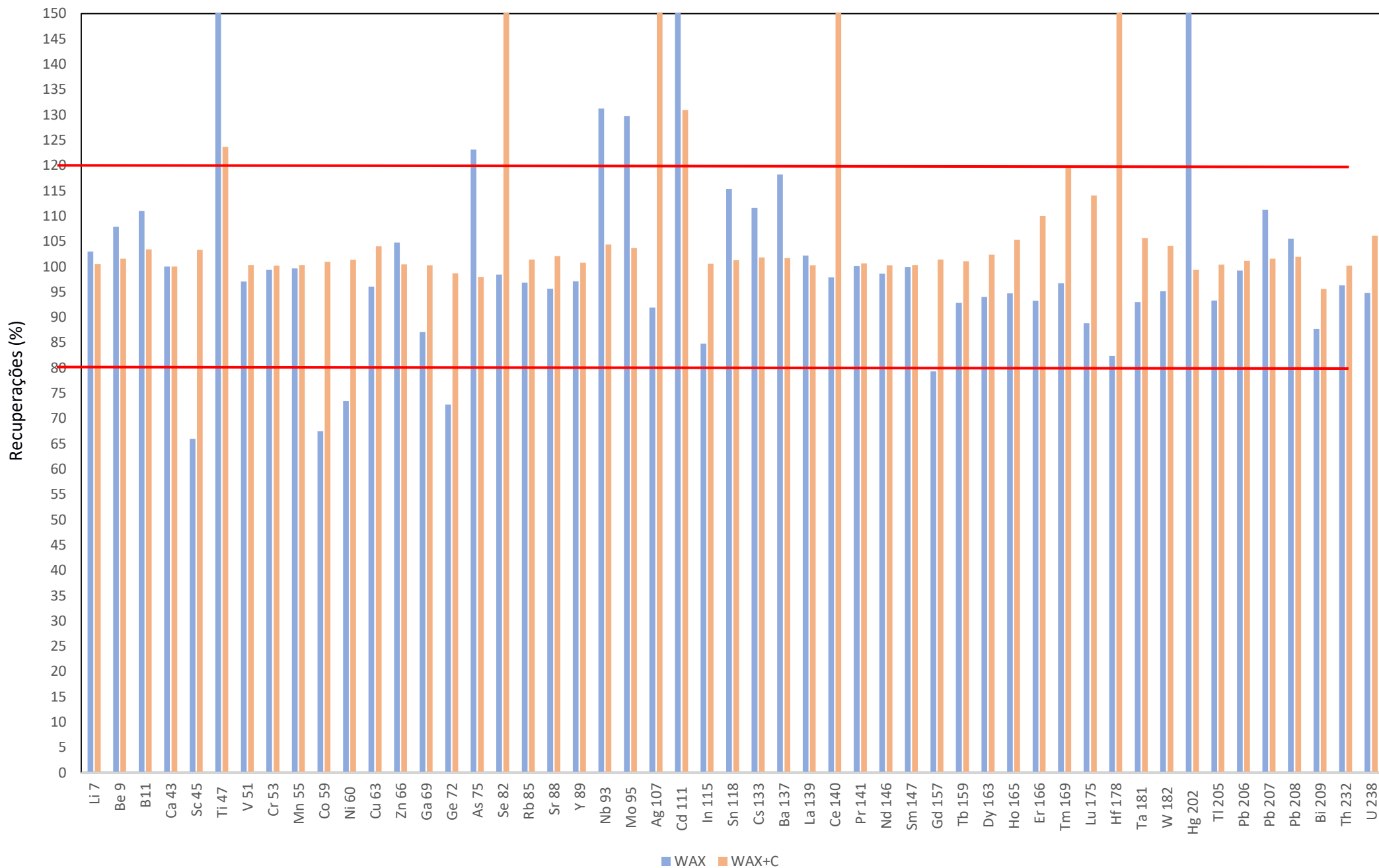
No estudo dos procedimentos de preparação das pastilhas para a determinação da concentração dos elementos no MRC 73375 utilizando o LA-ICP-MS foram observados os seguintes resultados (Tabela 9).

**Tabela 9. Resultados da quantificação por LA-ICP-MS**

| <b>Método</b> | <b>Resultados dentro da faixa<br/>(80 - 120%)</b> | <b>Porcentagem<br/>(%)</b> |
|---------------|---|----------------------------|
| <b>WAX</b>    | 42  | 82                         |
| <b>WAX+C</b>  | 46  | 90                         |

As recuperações de 80 a 120 % foram consideradas satisfatórias. Ao analisarmos os resultados obtidos observou-se uma melhora considerável, cerca de 10%, da pastilha contendo WAX + carvão em relação à pastilha que continha apenas WAX. Essa melhora é justificada pelo fato de um maior grau de homogeneização da cor da pastilha interferir diretamente na interação do laser com a pastilha, e consequentemente, no resultado obtido.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 10, onde é possível observar os resultados dentro da faixa de recuperação satisfatória (linha vermelha).

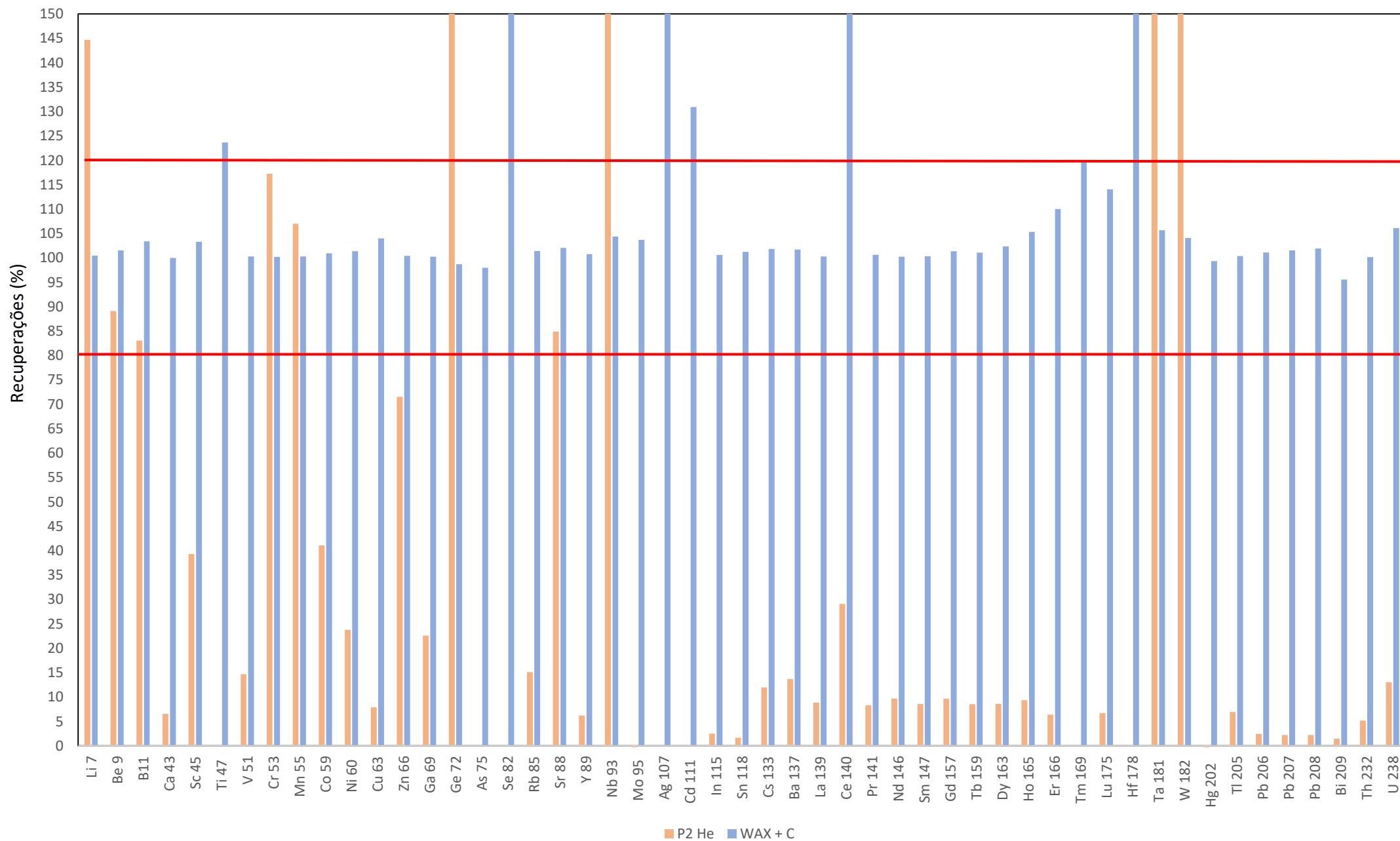


**Figura 10. Comparação dos procedimentos de preparação de pastilhas para determinação por LA-ICP-MS**



## **5.6. A comparação dos resultados obtidos com MRC 73375 para os melhores procedimentos em cada método estudado**

Analizando todos os resultados obtidos com o MRC 73375 podemos selecionar o melhor procedimento em cada método estudado. No método de digestão assistida por micro-ondas, o procedimento 2 utilizando câmara de colisão ( $P_2$  He) apresentou melhores resultados. Já o método utilizando o LA-ICP-MS, o procedimento de preparação do alvo contendo WAX e carvão na sua composição foi o que apresentou maior quantidade de resultados satisfatórios. A Figura 11 apresenta uma comparação entre esses dois procedimentos, evidenciando a superioridade do método LA-ICP-MS e a alta discrepância nos resultados obtidos com o método de decomposição assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS.



**Figura 11. Comparação P2 He x WAX + C**

### 5.7. Determinação da concentração de elementos em amostra de calcário pelo método de LA-ICP-MS

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos com a composição da pastilha, (i) amostra, aglomerante WAX e nanopartícula de carvão. Os desvios padrões relativos (RSDs) de 20% foram considerados satisfatórios. Dos 49 elementos analisados, 35 apresentaram boa repetibilidade.

**Tabela 10. Resultados da quantificação da amostra de calcário por LA-ICP-MS**

|                  | <b>WAX + Carvão</b>                      |         |
|------------------|--|---------|
|                  | Concentração<br>( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | RSD (%) |
| $^7\text{Li}$    | $2,62 \pm 0,25$                          | 10      |
| $^9\text{Be}$    | $0,12 \pm 0,08$                          | 67      |
| $^{11}\text{B}$  | $25,38 \pm 1,45$                         | 6       |
| $^{43}\text{Ca}$ | $294456 \pm 0,02$                        | ~0      |
| $^{45}\text{Sc}$ | $0,66 \pm 0,07$                          | 11      |
| $^{47}\text{Ti}$ | $91,10 \pm 21,82$                        | 24      |
| $^{51}\text{V}$  | $4,07 \pm 0,22$                          | 5       |
| $^{53}\text{Cr}$ | $2,03 \pm 0,41$                          | 20      |
| $^{55}\text{Mn}$ | $1988 \pm 28,92$                         | 1       |
| $^{59}\text{Co}$ | $0,79 \pm 0,04$                          | 5       |
| $^{60}\text{Ni}$ | $2,91 \pm 0,37$                          | 13      |
| $^{63}\text{Cu}$ | $2,35 \pm 0,40$                          | 17      |
| $^{66}\text{Zn}$ | $7,28 \pm 2,63$                          | 36      |
| $^{69}\text{Ga}$ | $1,96 \pm 0,03$                          | 2       |
| $^{72}\text{Ge}$ | $0,22 \pm 0,02$                          | 9       |

|                   |                 |     |
|-------------------|-----------------|-----|
| <sup>75</sup> As  | 43,56 ± 0,98    | 2   |
| <sup>82</sup> Se  | 0,43 ± 0,05     | 12  |
| <sup>85</sup> Rb  | 2,50 ± 0,16     | 6   |
| <sup>88</sup> Sr  | 2023 ± 95,99    | 5   |
| <sup>89</sup> Y   | 1,05 ± 0,05     | 5   |
| <sup>93</sup> Nb  | 2,30 ± 1,92     | 83  |
| <sup>95</sup> Mo  | 0,19 ± 0,10     | 53  |
| <sup>107</sup> Ag | 0,11 ± 0,01     | 9   |
| <sup>111</sup> Cd | 0,01 ± 0,00     | -   |
| <sup>115</sup> In | 0,01 ± 0,00     | -   |
| <sup>118</sup> Sn | 0,26 ± 0,01     | 4   |
| <sup>133</sup> Cs | 0,10 ± 0,00     | -   |
| <sup>137</sup> Ba | 307,51 ± 340,97 | 111 |
| <sup>139</sup> La | 1,10 ± 0,12     | 11  |
| <sup>140</sup> Ce | 2,21 ± 0,36     | 16  |
| <sup>141</sup> Pr | 0,36 ± 0,07     | 19  |
| <sup>146</sup> Nd | 1,30 ± 0,45     | 35  |
| <sup>147</sup> Sm | 0,34 ± 0,22     | 65  |
| <sup>157</sup> Gd | 0,50 ± 0,29     | 58  |
| <sup>159</sup> Tb | 0,04 ± 0,02     | 50  |
| <sup>163</sup> Dy | 0,14 ± 0,03     | 21  |
| <sup>165</sup> Ho | 0,02 ± 0,00     | -   |
| <sup>166</sup> Er | 0,10 ± 0,03     | 30  |
| <sup>169</sup> Tm | 0,01 ± 0,00     | -   |

|                   |             |     |
|-------------------|-------------|-----|
| <sup>175</sup> Lu | 0,01 ± 0,00 | -   |
| <sup>178</sup> Hf | 0,27 ± 0,32 | 119 |
| <sup>181</sup> Ta | 0,04 ± 0,01 | 25  |
| <sup>182</sup> W  | 1,92 ± 1,06 | 55  |
| <sup>202</sup> Hg | 0,00 ± 0,00 | -   |
| <sup>205</sup> Tl | 0,03 ± 0,00 | -   |
| <sup>206</sup> Pb | 6,24 ± 0,72 | 12  |
| <sup>207</sup> Pb | 8,14 ± 2,47 | 30  |
| <sup>208</sup> Pb | 6,51 ± 0,30 | 5   |
| <sup>209</sup> Bi | 0,02 ± 0,00 | -   |
| <sup>232</sup> Th | 0,32 ± 0,04 | 13  |
| <sup>238</sup> U  | 0,33 ± 0,02 | 6   |

- : RSD ≈ 0 ou indeterminação

## 6. CONCLUSÃO

A comparação entre um método tradicional, digestão assistida por micro-ondas com posterior determinação por ICP-MS, com um método proposto, LA-ICP-MS, mostrou-se satisfatória, pois os resultados obtidos (recuperação) no segundo método apresentou porcentagem de 82 e 90 %, variação de acordo com a composição do alvo. Enquanto o método tradicional apresentou recuperação de 8 % para  $P_1$ , 11 % para  $P_2$  no-gas e 11 % para  $P_2$  He.

As recuperações obtidas para o alvo com WAX + carvão corresponderam às expectativas do trabalho, o maior grau de homogeneização da amostra tem influência direta nos resultados obtidos utilizando o método do LA-ICP-MS.

Os resultados obtidos neste trabalho para os alvos utilizados no LA-ICP-MS indicam que as duas composições podem ser utilizadas para a determinação de elementos traço em amostras geológicas. Entretanto, a composição com WAX + carvão apresenta melhores resultados.

## 7. Perspectivas futuras:

Tendo em vista que a composição do alvo influencia nos resultados obtidos pode-se futuramente aplicar o planejamento estatístico de experimentos como importante ferramenta. A utilização do mesmo pode ter como objetivo a otimização de um processo, seja ela em função de tempo, resposta, ou qualquer outra variável de sua escolha.

O planejamento de experiências pode ser dividido em dois tipos, com ênfase na seleção de variáveis, o “*screening*”, ou com ênfase na modelagem. Dentro de cada uma das áreas com ênfase existem um grupo de planejamentos, por exemplo para o “*screening*”, existem fatoriais completos, fatoriais fracionários, Plackett e Burman. Enquanto para a modelagem existe fatorial misto, box-Behnken, Doehlert e mistura.

Como trata-se de uma otimização da composição do alvo, quanto de cada componente é necessário para atingir uma condição ótima, sendo a condição ótima os melhores resultados (recuperações) possíveis, pode-se utilizar o planejamento estatístico de mistura, D-optimal design.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKPAN I.O.; AMODU A.E.; AKPAN A.E. Elemental analysis of limestone samples Obajana and Mfamosing limestone deposits, Nigeria, using nuclear techniques. **Applied Radiation and Isotopes** v.69, p.1355-1358, 2011.

ARROYO, Luis et al. Optimization and validation of a laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 1, p. 16-25, 2009.

BECKER, J. S.; PICKHARDT, C.; DIETZE, H. J. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace elements in geological glasses. **Mikrochimica Acta** 135, 71-80. 2000.

BORISOV Oleg V.; BANNOCHIE Christopher J.; RUSSO Richard E. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry of pressed pellet surrogates for Pu materials disposition. 2001

BORSATO, Dionísio et al. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de Biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010.

DURRANT, STEVEN F. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects. In: **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 14, 1385–1403. 1999.

GÜNGÖR H.; ELIK A. Comparison of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples. **Microchemical Journal** v. 86, p. 65-70, 2007.

GÜNTHER, D. et al. Elemental analyses using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) of geological samples fused with Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and calibrated without matrix-matched standards. In: **Mikrochimica Acta** 136, 101-107, 2001.

HEUZEN A. A. Van; MORSINK J. B. W. Analysis of solids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) – II. Matching with a pressed pellet. **Spectrochimica Acta** v.46B, n.º.14, p. 1819-1828, 1991.



HU Zhaochu; GAO Shan; LIU Yongsheng; HU Shengshong; ZHAO Laishi; LI Yanxiang; WANG Qi.  $\text{NH}_4\text{F}$  assisted high pressure digestion of geological samples for multi-element analysis by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** v.25, p. 408-413, 2010.

ILANDER Aki; VÄISÄNEN Ari. An ultrasound0assisted digestion method for the determination of toxic element concentrations in ash samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta** v.602, p. 195-201, 2007.

Júnior, Rainério Escalfoni. Determinação de elementos menores e traço em rochas por LA-ICPMS: progressos na utilização de vidros boratos como alvos. 2009. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) 2009.

KLEMM W.; BOMBACH G. A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). **Fresenius J Anal Chem** v.370, p. 641-646, 2001.

KUROSAWA, Masanori; JACKSON, Simon E.; SUENO, Shigeho. Trace Element Analysis of NIST SRM 614 and 616 Glass Reference Materials by Laser Ablation Microprobe-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. **Geostandards Newsletter**, v. 26, n. 1, p. 75-84, 2002.

LEITE Dantas F.; JR. Rainério Escalfoni; FONSECA Teresa Cristina O. da; MIEKELEY Norbert. Determination of major, minor and trace elements in rock samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Progress in the utilization of borate glasses as targets. **Spectrochimica Acta Part B** v. 66, p. 314-320, 2011.

LICHTE Fredrick E. Determination of elemental content of rocks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry** v. 67, p. 2479-2485, 1995.

NEHRING, Franziska et al. Laser-ablation ICP-MS analysis of siliceous rock glasses fused on an iridium strip heater using  $\text{MgO}$  dilution. **Microchimica Acta**, v. 160, n. 1-2, p. 153-163, 2008.

PERKINS William T.; FUGE Ronald; PEARCE Nicholas J. G. Quantitative analysis of trace elements in carbonates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** v.6, p. 445-449, 1991.

PETRELLI, M. et al. Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS. **Microchimica Acta** 158, 275–282. 2007.

PICKHARDT Carola; BECKER J. Sabine; DIETZE Hans-Joachim. A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry** v.368, p. 173-181, 2000.

RUSSO Richard E.; MAO Xianglei; LIU Haichen; GONZALEZ Jhanis; MAO Samuel S. Laser ablation in analytical chemistry – a review. **Talanta** v. 57 p. 425-451, 2002.

SKOOG D. A.; WEST D. M.; HOLLER F. J.; CROUCH S. R. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, **Cengage Learning**. Cap. 35, p. 982-983. Cap. 36, p.989-995. 2006.

SUZUKI Toshitaka; SENSUI Mayumi. Application of the microwave acid digestion method to the decomposition of rock samples. **Analytica Chimica Acta** v. 245, p. 43-48, 1991.

VÄISÄNEN Ari; ILANDER Aki. Optimization of operating conditions of axially and radially viewed plasmas for the determination of trace element concentrations from ultrasound-assisted digests of soil samples contaminated by lead pellets. **Analytica Chimica Acta** v.470, p.93-100, 2006.

YU Zongshou; NORMAN Marc D.; ROBINSON Philip. Major and Trace Element Analysis of Silicate Rocks by XRF and Laser Ablation ICP-MS Using Lithium Borate Fused Glasses: Matrix Effects, Instrument Response and Results for International Reference Materials **The Journal of Geostandards and Geoanalysis** v. 27, p. 67-89, 2003.

## 9. APÊNDICES

Concentrações dos elementos, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , de todos os MRC NCSDS utilizados no trabalho.

| 73338 |          | 73340 |          | 73342 |          | 73343 |          | 73345 |          |
|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|
| Li    | 3.2      | Ag    | 0.11     | Ag    | 0.51     | Ag    | 1.0      | Ag    | 5.0      |
| Be    | 0.22     | Cd    | 0.10     | Cd    | 0.5      | Cd    | 1.0      | Cd    | 5.0      |
| B     | 2.2      | Yb    | 1.0      | Yb    | 5.0      | Yb    | 10       | Yb    | 50       |
| Ti    | 31       | Bi    | 1.0      | Bi    | 5.0      | Bi    | 10       | Bi    | 50       |
| V     | 3.2      | Sb    | 1.0      | Sb    | 5.0      | Sb    | 10       | Sb    | 50       |
| Cr    | 2.3      | Sn    | 1.1      | Sn    | 5.1      | Sn    | 10       | Sn    | 50       |
| Mn    | 37       | Be    | 1.0      | Be    | 5.0      | Be    | 10       | Be    | 50       |
| Co    | 2.3      | Mo    | 1.0      | Mo    | 5.0      | Mo    | 10       | Mo    | 50       |
| Ni    | 2.1      | W     | 1.0      | W     | 5.0      | W     | 10       | W     | 50       |
| Cu    | 2.2      | Y     | 10       | Y     | 50       | Y     | 100      | As    | 500      |
| Zn    | 3.0      | La    | 10.6     | La    | 50.6     | La    | 101      | Ni    | 500      |
| Ga    | 2.8      | Nb    | 10.5     | Nb    | 50.5     | Nb    | 100      | B     | 500      |
| As    | 2.2      | Ga    | 10.8     | Ga    | 51       | Ga    | 101      | Ce    | 500      |
| Sr    | 170      | Co    | 10.3     | Co    | 50       | Co    | 100      | Li    | 500      |
| Y     | 2.1      | Cr    | 10.3     | Cr    | 50       | Cr    | 100      | V     | 500      |
| Zr    | 4.0      | As    | 10.2     | As    | 50       | As    | 100      | Zr    | 500      |
| Nb    | 2.5      | Ni    | 10       | Ni    | 50       | Ni    | 100      | Cu    | 500      |
| Mo    | 0.21     | B     | 10       | B     | 50       | B     | 100      | Pb    | 500      |
| Ag    | 0.030    | Ce    | 11       | Ce    | 51       | Ce    | 101      | Zn    | 500      |
| Cd    | 0.023    | Li    | 11.2     | Li    | 51       | Li    | 101      | Sr    | 5150     |
| Sn    | 0.28     | V     | 11.2     | V     | 51       | V     | 101      | Ba    | 5000     |
| Sb    | 0.21     | Zr    | 12       | Zr    | 52       | Zr    | 102      | Ti    | 5000     |
| Ba    | 24       | Cu    | 10.2     | Cu    | 50       | Cu    | 100      | Mn    | 5000     |
| La    | 2.6      | Pb    | 10.4     | Pb    | 50       | Pb    | 100      | Na    | 323.7    |
| Ce    | 2.8      | Zn    | 11       | Zn    | 51       | Zn    | 101      | Mg    | 23064.5  |
| Yb    | 0.22     | Sr    | 250      | Sr    | 650      | Sr    | 1150     | Al    | 2910.7   |
| W     | 0.22     | Ba    | 104      | Ba    | 504      | Ba    | 1000     | Si    | 24308.2  |
| Pb    | 2.4      | Ti    | 111      | Ti    | 510      | Ti    | 1010     | K     | 448.7    |
| Bi    | 0.23     | Mn    | 117      | Mn    | 517      | Mn    | 1020     | Ca    | 340373.7 |
| Na    | 323.7    | Na    | 323.7    | Na    | 323.7    | Na    | 323.7    | Fe    | 1049.2   |
| Mg    | 23064.5  | Mg    | 23064.5  | Mg    | 23064.5  | Mg    | 23064.5  |       |          |
| Al    | 2910.7   | Al    | 2910.7   | Al    | 2910.7   | Al    | 2910.7   |       |          |
| Si    | 24308.2  | Si    | 24308.2  | Si    | 24308.2  | Si    | 24308.2  |       |          |
| K     | 448.7    | K     | 448.7    | K     | 448.7    | K     | 448.7    |       |          |
| Ca    | 340373.7 | Ca    | 340373.7 | Ca    | 340373.7 | Ca    | 340373.7 |       |          |
| Fe    | 1049.2   | Fe    | 1049.2   | Fe    | 1049.2   | Fe    | 1049.2   |       |          |

**Apêndice. Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) – Estudo dos MRC**

|                  | <b>73345</b> | <b>73343</b> | <b>73342</b> | <b>73340</b> | <b>73338</b> |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <sup>7</sup> Li  | 3215,50      | 611,14       | 37,36        | 9,36         | 1,90         |
| <sup>9</sup> Be  | 99,17        | 22,46        | 11,57        | 2,20         | 0,72         |
| <sup>11</sup> B  | 3369,94      | 351,75       | 172,29       | 47,21        | 55,16        |
| <sup>43</sup> Ca | 340373,46    | 340373,47    | 340373,47    | 340373,46    | 340373,47    |
| <sup>45</sup> Sc | 0,15         | 0,23         | 0,08         | 0,09         | 0,09         |
| <sup>47</sup> Ti | 114041,76    | 4033,80      | 1893,13      | 411,05       | 69,48        |
| <sup>51</sup> V  | 4154,96      | 1698,97      | 75,98        | 16,47        | 6,12         |
| <sup>53</sup> Cr | 0,74         | 90,89        | 43,51        | 9,49         | 1,59         |
| <sup>55</sup> Mn | 30996,73     | 7304,44      | 3203,45      | 669,54       | 21,69        |
| <sup>59</sup> Co | 0,19         | 131,92       | 15,55        | 2,75         | 0,44         |
| <sup>60</sup> Ni | 638,83       | 936,60       | 13,57        | 4,40         | 1,07         |
| <sup>63</sup> Cu | 2036,81      | 355,10       | 102,97       | 7,81         | 9,64         |
| <sup>66</sup> Zn | 1989,83      | 376,54       | 175,14       | 38,21        | 7,65         |
| <sup>69</sup> Ga | 520,97       | 688,26       | 90,43        | 30,90        | 1,73         |
| <sup>72</sup> Ge | 0,06         | 0,09         | 0,07         | 0,05         | 0,07         |
| <sup>75</sup> As | 1133,97      | 188,22       | 101,19       | 19,70        | 2,10         |
| <sup>82</sup> Se | 0,00         | 0,03         | 0,01         | 0,01         | 0,01         |
| <sup>85</sup> Rb | 0,49         | 0,43         | 0,31         | 0,37         | 0,21         |
| <sup>88</sup> Sr | 19305,82     | 4706,24      | 2413,76      | 937,84       | 397,81       |

|                   |          |         |         |        |       |
|-------------------|----------|---------|---------|--------|-------|
| <sup>89</sup> Y   | 0,83     | 851,63  | 250,47  | 17,75  | 2,62  |
| <sup>93</sup> Nb  | 25,25    | 601,59  | 327,14  | 13,49  | 4,98  |
| <sup>95</sup> Mo  | 211,56   | 52,85   | 23,21   | 4,66   | 1,01  |
| <sup>107</sup> Ag | 13,09    | 2,16    | 1,00    | 0,13   | 0,04  |
| <sup>111</sup> Cd | 7,44     | 1,84    | 0,83    | 0,18   | 0,07  |
| <sup>115</sup> In | 0,98     | 0,25    | 0,12    | 0,03   | 0,04  |
| <sup>118</sup> Sn | 238,34   | 60,56   | 30,89   | 5,29   | 1,07  |
| <sup>133</sup> Cs | 0,05     | 0,05    | 0,02    | 0,02   | 0,02  |
| <sup>137</sup> Ba | 47506,02 | 8647,49 | 3751,86 | 682,32 | 22,14 |
| <sup>139</sup> La | 0,71     | 717,07  | 189,17  | 12,93  | 1,88  |
| <sup>140</sup> Ce | 2560,09  | 387,78  | 332,32  | 9,72   | 1,80  |
| <sup>141</sup> Pr | 0,10     | 0,10    | 0,09    | 0,09   | 0,19  |
| <sup>146</sup> Nd | 0,29     | 0,31    | 0,31    | 0,32   | 0,27  |
| <sup>147</sup> Sm | 0,14     | 0,10    | 0,07    | 0,05   | 0,05  |
| <sup>157</sup> Gd | 3,35     | 1,58    | 0,33    | 0,10   | 0,05  |
| <sup>159</sup> Tb | 0,15     | 0,05    | 0,02    | 0,01   | 0,01  |
| <sup>163</sup> Dy | 0,04     | 0,04    | 0,04    | 0,04   | 0,04  |
| <sup>165</sup> Ho | 0,01     | 0,01    | 0,01    | 0,01   | 0,01  |
| <sup>166</sup> Er | 0,02     | 0,02    | 0,02    | 0,02   | 0,02  |
| <sup>169</sup> Tm | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00   | 0,00  |
| <sup>175</sup> Lu | 0,00     | 0,00    | 0,00    | 0,00   | 0,00  |
| <sup>178</sup> Hf | 16,53    | 4,08    | 1,64    | 0,44   | 0,09  |
| <sup>181</sup> Ta | 0,97     | 0,25    | 0,12    | 0,03   | 0,01  |
| <sup>182</sup> W  | 54,53    | 12,62   | 5,66    | 1,19   | 0,19  |

|                   |          |         |        |       |       |
|-------------------|----------|---------|--------|-------|-------|
| <sup>202</sup> Hg | 0,00     | 0,00    | 0,26   | 0,31  | 0,37  |
| <sup>205</sup> Tl | 0,01     | 0,01    | 0,01   | 0,01  | 0,01  |
| <sup>206</sup> Pb | 14612,33 | 1141,79 | 396,47 | 57,86 | 9,67  |
| <sup>207</sup> Pb | 16515,61 | 843,55  | 424,29 | 67,04 | 10,96 |
| <sup>208</sup> Pb | 17522,02 | 3802,32 | 511,13 | 68,21 | 10,76 |
| <sup>209</sup> Bi | 81,94    | 40,86   | 15,33  | 0,84  | 0,09  |
| <sup>232</sup> Th | 0,04     | 0,04    | 0,04   | 0,04  | 0,03  |
| <sup>238</sup> U  | 0,55     | 0,45    | 0,53   | 0,46  | 0,32  |